

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA (FEM)
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS (DEMA)

Número da publicação : 038/91

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A FOLHA FINAL
DA Tese defendida por Carlos Angelo
Nunes E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 17/12/91.

Rodnei Bertazzoli
ORIENTADOR

Rodnei Bertazzoli

TESE DE MESTRADO
OBTENÇÃO DA LIGA Nb-20% peso Ta POR ALUMINOTERMIA-
REFINO EM FORNO DE FEIXE DE ELÉTRONS E AVALIAÇÃO
DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DA LIGA OBTIDA EM
SOLUÇÕES DE H_2SO_4

AUTOR : CARLOS ANGELO NUNES

038/91

Campinas, 17 de Dezembro de 1991

REC 038/91

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA - FEM

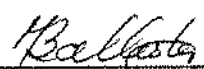
TESE DE : MESTRADO

TÍTULO DA TESE: "OBTENÇÃO DA LIGA Nb-20% PESOTA POR ALUMINOTERMIA-REFINO EM FORNO DE FEIXE DE ELÉTRONS E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA OBTIDA EM SOLUÇÕES DE H_2SO_4 ".

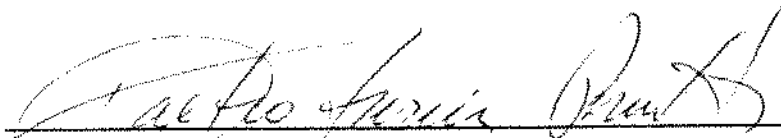
AUTOR : CARLOS ANGELO NUNES

ORIENTADOR : DR. RODNEI BERTAZZOLI

APROVADO POR :



PROFA. DRA. MARGARITA BALLESTER CARDONA SANTOS, PRESIDENTE



PROF.DR. DALTRO GARCIA PINATTI



PROF.DR. ALAIN LAURENT MARIE ROBIN

Dedicatória:

À minha esposa Cristina pelo constante apoio, dedicação e carinho. À nossa filha Julia pela chama viva de vida que nos alimenta todos os dias. Aos meus pais Simeão e Risa pelo o que eu sou e acredito. Aos meus irmãos Marcos e Emerson pelas lembranças gostosas de nossa infância.

AGRADECIMENTOS :

- À Deus pela maravilha de sua criação;
- Ao Dr. Rodnei Bertazolli pela colaboração e confiança depositada;
- Ao Dr. Daltro Garcia Pinatti por ter edificado e estruturado o Centro de Materiais Refratários (CEMAR - Lorena (SP)) onde este trabalho foi realizado;
- Ao Dr. Alain Laurent Marie Robin pelas discussões, sugestões e revisões deste trabalho e acima de tudo pela amizade desde a nossa chegada em Lorena;
- A Ademir Malerba, Geraldo do Prado e Rinaldo César da Silva, pelo apoio nos experimentos da etapa aluminotérmica;
- A Nelson Rosendo Vieira, Valdir Marcolino Campos, Vandir Bernardo e José Luiz Ferreira, pelo apoio nos experimentos da etapa de refino;
- A João Carlos Martins, Luis Gustavo L. Lanfranchi e Luiz Rinaldo Bizaio, pelas análises química das ligas;
- A Rosinei Batista Ribeiro pela preparação de amostras para análises metalográficas;
- A Flávio Rodrigues de Sá pela usinagem dos lingotes;
- A Fernando Luiz Camargo e Everaldo Pinheiro Bruno pela reprodução de figuras e tabelas contidas neste trabalho;
- A Regina Célia E. F. Horta pela ajuda na aquisição de material bibliográfico;
- Aos amigos Gilberto Carvalho Coelho e Joaquim Gonçalves Costa Neto pela grande amizade que ajudou na superação de muitos obstáculos;
- A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estudos concedida no período de 1989 a 1991;
- A Rita H.B. Jacom pelas análises de microsonda eletrônica e ajuda nas interpretações;
- A Mauro Pereira Otero pelos trabalhos de Microscopia Eletrônica realizados no Argonne National Lab.- Illinois (USA);

- À MSc. Rosa Ana Conti e MSc. Hugo Ricardo Z. Sandim pelo apoio nos trabalhos relacionados às suas respectivas unidades no CEMAR;
- À minha sogra Temis Maria Doro Bormio pelo conforto que desfrutei em sua casa durante a realização dos créditos em disciplinas na UNICAMP;
- Ao Centro de Materiais Refratários (CEMAR) na pessoa de seu superintendente, MSc. Carlos Alberto Baldan pela utilização da infra-estrutura e dos materiais de consumo;
- Aos demais funcionários de CEMAR que por um lapso eu não tenha mencionado seus nomes mas que sabem que suas colaborações não serão esquecidas pela justiça da evolução;
- À Eletrometal S/A pelo trabalho de forjamento de um dos lingotes.
- À Dr. Margarita Ballester C. Santos pelo apoio e pela participação na banca de defesa desta dissertação;
- Aos demais amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A liga Nb-20%pesoTa foi obtida através da redução aluminotérmica simultânea dos óxidos Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , seguido do refino dos produtos obtidos por aluminotermia em forno de feixe de elétrons.

São mostrados os passos seguidos para o cálculo da carga de matérias-primas a serem usadas nas reações aluminotérmicas. Os produtos obtidos na etapa aluminotérmica foram caracterizados quanto à suas composições químicas e as fases presentes. As recuperações de Nb e Ta foram calculadas. A viabilidade técnica de obtenção de outras ligas do sistema Nb-Ta pela rota supra citada é discutida.

Os teores de O e N teoricamente possíveis de serem atingidos por fusão sob vácuo foram calculados. São mostradas as evoluções dos teores de impurezas com as sucessivas fusões em forno de feixe de elétrons. As recuperações metálicas nas fusões foram calculadas. A microestrutura de um dos lingotes após 3ª fusão é analisada. As durezas dos lingotes após 2ª e 3ª fusões foram medidas. Após 3ª fusões um dos lingotes foi deformado plasticamente a frio por forjamento e laminação para a obtenção dos corpos de prova para os testes de corrosão.

A resistência à corrosão do nióbio, da liga Nb-20%pesoTa, da liga Nb-25%pesoTa e do tântalo em soluções de ácido sulfúrico foi avaliada pela técnica de perda de massa. As influências da concentração de ácido, da temperatura e do tempo de imersão são examinadas.

ABSTRACT

The Nb-20wt%Ta alloy was obtained by the simultaneous aluminothermic reduction of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 oxides followed by melting and refining in Electron Beam Furnace.

The calculation steps of the raw material inputs to be used in the reactions are shown. The products obtained in the aluminothermic step were characterized by chemical analyses and metallographic techniques. The Nb and Ta yields were calculated. The technical viability to obtain other alloys of the Nb-Ta system by the same process was evaluated.

The possible theoretical O and N contents that could be reached were calculated. The evolution of the impurities contents due to successive Electron Beam Melting was shown. The metallic yields of the meltings were calculated. The ingots micro structure after 3rd melting was analyzed. The ingots hardness after 2nd and 3rd meltings were measured. After 3rd melting one ingot was cold forged and cold rolled in order to obtain the samples for the corrosion measurements.

The corrosion resistance of Nb, Nb-20wt%Ta, Nb-25wt%Ta and Ta in sulfuric acid solutions was evaluated by the mass-loss technique. The influence of acid concentration, temperature and immersion time were examined.

LISTA DE FIGURAS

FIG.		PÁG.
Capítulo 1		
1.1	- Distribuição do consumo de nióbio no mundo	7
1.2	- Distribuição do consumo de tântalo no mundo	7
Capítulo 2		
2.1	- Energia livre de formação de óxidos (Diagrama de Ellingham) estado padrão : componentes com atividades unitárias.	15
2.2	- Variação da energia livre de formação com a temperatura para óxidos de redutores usuais	16
2.3	- Diagrama de equilíbrio $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$	25
2.4	- Diagrama de equilíbrio Nb-Ta	32
2.5	- Fluxograma simplificado do programa de computador desenvolvido	39
2.6	- Distribuição granulométrica dos pós de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e Al	44
2.7	- Vista lateral em corte do forno aluminotérmico utilizado na produção dos eletrodos I, II III mostrando a carga de pós no seu interior e o sistema elétrico para ignição da carga	46
2.8	- Esquema do forno de aluminotermia utilizado na obtenção do eletrodo IV	47
2.9	- Eletrodos I, II e III	54
2.10	- Aspectos da fratura em duas seções do eletrodo II	54
2.11	- Eletrodo IV	55
2.12	- Micrografia óptica obtida a partir de amostra do eletrodo I. Aumento : 100 X	63
2.13	- Micrografia eletrônica obtida a partir de amostra do eletrodo I. Aumento : 4350 X	63
2.14	- Difratoograma de raios X de amostra do eletrodo I	65
2.15	- Difratoograma de raios X de amostra de pó de Nb	66
2.16	- Difratoograma de raios X de amostra de pó de Ta	67
2.17	- Seção isotérmica do sistema Nb-Ta-Al a 925 °C	68

2.18 - Energia específica versus %Ta na liga para determinadas composições de NaClO_3 na mistura reagente (temperatura dos reagentes = 25°C)	71
2.19 - Saldo de energia versus %Ta na liga para determinadas temperaturas dos reagentes no início das reações (sem adição de NaClO_3)	72
2.20 - Saldo de energia versus %Ta na liga para determinadas composições de clorato de sódio na mistura reagente	73
OBS. Reagentes : Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , NaClO_3 e Al (estequiométrico)	

Capítulo 3

3.1 - "Drip Melting Process"	82
3.2 - Pressão de vapor de elementos versus temperatura	88
3.3 - Mecanismos de interação Nb-gás e Ta-gás para sistemas reversíveis e irreversíveis	90
3.4 - Concentração de equilíbrio x temperatura (pressões constantes) no sistema Nb-N	91
3.5 - Concentração de equilíbrio x temperatura (pressões constantes) no sistema Ta-N	91
3.6 - Calor de solução de nitrogênio em Mo-Nb-N e Mo-W-N soluções sólidas	94
3.7 - (Sistema Nb-N) log pressão versus log conc. N no ponto de fusão do nióbio	94
3.8 - Concentração de equilíbrio (N) x temperatura (sistemas Nb-N e Ta-N) - pressão de $\text{N}_2 = 6.10^{-5}$ mbar (conc. N em % atômica)	96
3.9 - Concentração de equilíbrio (N) x temperatura (sistemas Nb-N e Ta-N) - pressão de $\text{N}_2 = 6.10^{-5}$ mbar (conc. N em ppm-p)	96
3.10 - Evolução do teor de N (ppm-p) com o tempo de tratamento (sistemas Nb-N e Ta-N)	99
3.11 - Evolução do teor de N (% atômica) com o tempo de tratamento (sistemas Nb-N e Ta-N)	99
3.12 - Curvas isobáricas temperatura x concentração (O) para estados estacionários no sistema Nb- O_2	102
3.13 - Curvas isobáricas temperatura x concentração (O)	102

para estados estacionários no sistema Ta-O ₂	
3.14 - Curvas isobáricas temperatura x concentração (O)	103
para estados estacionários no sistema Nb-H ₂ O	
3.15 - Curvas isobáricas temperatura x concentração (O)	103
para estados estacionários no sistema Ta-H ₂ O	
3.16 - Concentração de estado estac. (O) x temperatura	105
(sistemas Nb-O ₂ e Ta-O ₂) - pressão de O ₂ = 3.10 ⁻⁵ mbar	
(conc. O em % at.)	
3.17 - Concentração de estado estac. (O) x temperatura	105
(sistemas Nb-O ₂ e Ta-O ₂) - pressão de O ₂ = 3.10 ⁻⁵ mbar	
(conc. O em ppm-p)	
3.18 - Concentração de estado estac. (O) x temperatura	106
(sistemas Nb-H ₂ O e Ta-H ₂ O) - pressão de H ₂ O = 3.10 ⁻⁵ mbar	
(conc. O em % at.)	
3.19 - Concentração de estado estac. (O) x temperatura	106
(sistemas Nb-H ₂ O e Ta-H ₂ O) - pressão de H ₂ O = 3.10 ⁻⁵ mbar.	
(conc. O em ppm-p)	
3.20 - Evolução do teor de oxigênio (ppm-p) com o tempo de	108
tratamento (sistemas Nb-O e Ta-O)	
3.21 - Evolução do teor de oxigênio (% at.) com o tempo de	108
tratamento (sistemas Nb-O e Ta-O)	
3.22 - Esquema do processo de fusão por feixe de elétrons	111
utilizado	
3.23 - Evolução dos teores de O nas fusões para produção dos	121
lingotes 1 e 2	
3.24 - Evolução dos teores de N nas fusões para produção dos	122
lingotes 1 e 2	
3.25 - Micrografia óptica obtida a partir de amostra do	126
lingote 1	
3.26 - Difratoograma de raios X de amostra do lingote 1 (Após	128
3 fusões - região da ponta)	
3.27 - Distribuição dos tamanhos de grãos numa seção	129
transversal do lingote 1 (Após 3 fusões - região da ponta)	
3.28 - Distribuição dos tamanhos de grãos numa seção	129
transversal do lingote 2 (Após 3 fusões - região da ponta)	

Capítulo 4

4.1 - Diagrama de equilíbrio do potencial em função do pH	135
---	-----

para o sistema Nb-H ₂ O a 25°C	
4.2 - Diagrama de equilíbrio do potencial em função do pH para o sistema Ta-H ₂ O a 25°C	135
4.3 - Equipamento usado para os testes de corrosão no ácido sulfúrico em ebulição	138
4.4 - Autoclave usada para os testes de corrosão com ácido sulfúrico a temperaturas acima do ponto de ebulição	140
4.5 - Forno usado para os testes de corrosão com ácido sulfúrico a temperaturas acima do ponto de ebulição. Autoclave no seu interior	140
4.6 - Taxas de corrosão da liga Nb-20%pesoTa em função do tempo de exposição e concentração de H ₂ SO ₄ em ebulição	142
4.7 - Taxas de corrosão do nióbio em função do tempo de exposição e concentração de H ₂ SO ₄ em ebulição	143
4.8 - Taxas de corrosão do Nb, Ta e suas ligas no ácido sulfúrico em ebulição (tempo de imersão superior a 200 h para os nossos resultados - tempo de imersão de 24 h para os demais)	144
4.9 - Taxa de corrosão do Nb, Ta e suas ligas no ácido sulfúrico a 150°C (tempo de imersão de 96 h)	146
4.10 - Corrosão de ligas Nb-Ta por ácido sulfúrico a 70 % em ebulição	148
4.11 - Corrosão de Nb, Ta e ligas Ta-Nb por ácido sulfúrico a 10%, 70% e 75% em ebulição	148

Apêndice B

B1 - Corrosão de aço por ácido sulfúrico como função de concentração e temperatura (mm/ano)	161
B2 - Corrosão de chumbo por ácido sulfúrico como função de concentração e temperatura (mm/ano)	161
B3 - Corrosão do Duriron por ácido sulfúrico como função de concentração e temperatura (mm/ano)	162
B4 - Corrosão do Durimet 20 por ácido sulfúrico como função de concentração e temperatura (mm/ano)	162
B5 - Corrosão do Chlorimet 2 e Hastelloy B por ácido sulfúrico como função da concentração e temperatura (mm/ano)	163
B6 - Corrosão do Chlorimet 3 por ácido sulfúrico como função da concentração e temperatura (mm/ano)	163

B7 - Curvas de isocorrosão (0,5 mm/ano) de várias ligas de níquel por ácido sulfúrico como função de concentração e temperatura	164
B8 - Corrosão dos metais refratários por ácido sulfúrico em ebulição	164
B9 - Corrosão do vidro por ácido sulfúrico como função de concentração e temperatura	165

LISTA DE TABELAS

TAB.

PÁG.

Capítulo 1

1.1	- Propriedades físicas do nióbio e do tântalo	8
1.2	- Propriedades mecânicas do nióbio e do tântalo	9

Capítulo 2

2.1	- Propriedades dos redutores usuais	16
2.2	- Propriedades de elementos e compostos	29
2.3	- Coeficientes para as equações de calor específico dos elementos Nb, Ta e Al	34
2.4	- Coeficientes para as equações de calor específico dos compostos Al_2O_3 e NaCl	34
2.5	- Análise química dos pentóxidos de nióbio e tântalo (em peso)	43
2.6	- Análise química do clorato de sódio (em peso)	43
2.7	- Análise química do alumínio (em peso)	43
2.8	- Massas dos reagentes e produtos envolvidos nas reações aluminotérmicas	55
2.9	- Análise química dos eletrodos aluminotérmicos obtidos (% peso, ppm-p)	57
2.10	- Valores de recuperação metálica e rendimento em alumínio obtidos nas reações aluminotérmicas	57
2.11	- Análise química dos eletrodos aluminotérmicos obtidos (% atômica)	57
2.12	- Valores de energia específica e saldo de energia na produção de ligas NbTa-ATR para certas temperaturas dos reagentes no início das reações	69
2.13	- Ligas NbTa-ATR obtidas no CEMAR para produção de capacitores de NbTa	74
2.14	- Resultados da análise química do pó NbTa-ATR	76

Capítulo 3

3.1	- Dados de refino de Nb-ATR e Ta-ATR através de fusão em alto vácuo	87
-----	---	----

3.2 - Composição de atmosferas gasosas em condições de alto vácuo e ultra alto vácuo	88
3.3 - Equações de equilíbrio e estado estacionário para soluções sólidas de Nb e Ta em várias atmosferas gasosas	93
3.4 - Expressões para a cinética de gaseificação e degaseificação nos sistemas Nb-N, Ta-N, Nb-O e Ta-O	98
3.5 - Parâmetros de processo nas fusões para obtenção do lingote 1	110
3.6 - Parâmetros de processo nas fusões para obtenção do lingote 2	110
3.7 - Balanço de massa das fusões na obtenção do lingote 1	115
3.8 - Balanço de massa das fusões na obtenção do lingote 2	115
3.9 - Tempos despendidos nas fusões para produção dos lingotes 1 e 2	116
3.10 - Valores calculados de velocidade de fusão e energia específica nas fusões para produção dos lingotes 1 e 2	116
3.11 - Análise química dos lingotes após cada fusão na obtenção do lingote 1	118
3.12 - Análise química dos lingotes após cada fusão na obtenção do lingote 2	119
3.13 - Especificações para lingotes de nióbio e tântalo	124
3.14 - Valores calculados de recuperação de nióbio mais tântalo nas fusões para produção dos lingotes 1 e 2	124
3.15 - Valores de dureza dos lingotes 1 e 2, após 2 ^{as} e 3 ^{as} fusões	126

Capítulo 4

4.1 - Composições químicas do Nb, liga Nb-25%pesoTa e do Ta (% em peso, ppm-peso)	138
---	-----

ÍNDICE

ITEM	PÁG.
Capítulo 1 : Introdução Geral	
1.1 - Introdução Geral	2
Referências bibliográficas do capítulo 1	11
Capítulo 2 : Obtenção da liga Nb-20%pesoTa através da redução aluminotérmica simultânea do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5	
2.1 - Introdução	13
2.2 - Trabalhos realizados na obtenção aluminotérmica de Nb e Ta- Variáveis tecnológicas do processo de redução aluminotérmica	18
2.2.1 - Trabalhos realizados na obtenção aluminotérmica de Nb e Ta	18
2.2.2 - Variáveis tecnológicas do processo de redução aluminotérmica	21
2.2.2.1 - Uso de Al em excesso sobre a quantidade estequiométrica	22
2.2.2.2 - Tipo de reator	23
2.2.2.3 - Uso de agentes térmicos ("thermal booster")	23
2.2.2.4 - Adição de fluxantes	24
2.2.2.5 - Granulometria da carga	24
2.2.2.6 - Escala de reação	24
2.3 - Cálculo da carga de matérias-primas para a obtenção aluminotérmica de eletrodos da liga Nb-20%pesoTa	27
2.3.1 - Cálculo das massas de Nb_2O_5 e Ta_2O_5	27
2.3.2 - Cálculo da quantidade de Al estequiométrico para a redução do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5	28
2.3.3 - Cálculo da quantidade de Al_{2O_3} gerado na redução do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5	30
2.3.4 - Balanço térmico simplificado do processo	30
2.3.4.1 - Variação de entalpia na redução do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5	31
2.3.4.2 - Variação de entalpia ao levar um mol de Nb de	33

298 K, 1 atm até 2803 K, 1atm	
2.3.4.3 - Variação de entalpia ao levar um mol de Ta de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm	33
2.3.4.4 - Variação de entalpia ao levar um mol de Al_2O_3 de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm	33
2.3.4.5 - Cálculo da composição da liga em % atômica	35
2.3.4.6 - Cálculo da variação de entalpia do sistema na produção de 10,18 kg da liga Nb-20%pesoTa a 2803K K, 1 atm	35
2.3.4.7 - Cálculo da energia específica	36
2.3.4.8 - Adição de $NaClO_3$	36
2.3.4.9 - Uso de Al em excesso sobre o estequiométrico	37
2.3.5 - Balanço de energia para as condições experimentais objetivadas	38
2.4 - Desenvolvimento Experimental	42
2.4.1 - Matérias-primas	42
2.4.2 - Fornos aluminotérmicos, preparação do refratário	44
2.4.3 - Preparação da carga para as reações	48
2.4.4 - Ignição da carga, desmonte, limpeza dos eletrodos	48
2.4.5 - Dados coletados	50
2.4.5.1 - Preparação das amostras	50
2.4.5.2 - Métodos de análise	51
2.5 - Resultados e discussão	53
2.5.1 - Eletrodos obtidos, balanço de massa, análise química e análise microestrutural	53
2.5.2 - Obtenção de outras ligas do sistema Nb-Ta	68
Referências bibliográficas do capítulo 2	77

Capítulo 3 : Refino dos eletrodos aluminotérmicos através de fusão em alto vácuo em forno de feixe de elétrons

3.1 - Introdução	81
3.2 - Fundamentos do refino das ligas NbTa-ATR	86
3.2.1 - Remoção do nitrogênio	89
3.2.1.1 - Termodinâmica	89
3.2.1.2 - Cinética	97
3.2.2 - Remoção do oxigênio	100
3.2.2.1 - Termodinâmica	100
3.2.2.2 - Cinética	104

3.3 - Desenvolvimento experimental	109
3.4 - Resultados e discussão	114
Referências bibliográficas do capítulo 3	130
Capítulo 4 : Avaliação da resistência à corrosão da liga Nb-20%pesoTa em soluções de H_2SO_4	
4.1 - Introdução	134
4.2 - Desenvolvimento experimental	137
4.3 - Resultados e discussão	141
Referências bibliográficas do capítulo 4	149
Capítulo 5 : Conclusões	
5.1 - Etapa aluminotérmica	152
5.2 - Etapa de refino	153
5.3 - Etapa dos testes de corrosão	155
Apêndice A - Variáveis utilizadas nos cálculos do item 2.3	157
Apêndice B - Curvas de isocorrosão de metais, ligas convencionais e vidro no ácido sulfúrico	161
Taxas de corrosão dos metais refratários por ácido sulfúrico em ebulição	
Apêndice C - Sugestões para trabalhos futuros	167

Capítulo 1

Introdução Geral

1.1 - Introdução Geral

A partir dos valores de energia livre dos metais e seus compostos em diferentes estados termodinâmicos, podemos concluir que a maior parte dos elementos metálicos existem naturalmente num estado oxidado. O principal problema da metalurgia extrativa consiste em convertê-los ao estado metálico, contrariando pois esta tendência natural. Os processos de oxidação e corrosão são aqueles que levam o metal ou a liga metálica ao estado oxidado. É costume restringir o termo oxidação às reações químicas de uma superfície seca de um metal ou liga com um gás oxidante, por vezes também denominada corrosão seca, e usar os termos corrosão úmida, ou corrosão em meio aquoso, quando o ataque químico ocorre por ação de um meio aquoso (1.1).

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restauração metálica e aparelhos de prótese) e na medicina (ortopedia).

As perdas econômicas que atingem estas atividades podem ser classificadas em perdas diretas e indiretas.

São perdas diretas:

- a) os custos de substituição das peças que sofreram corrosão, incluindo-se energia e mão de obra;
- b) os custos de manutenção dos materiais de proteção (proteção catódica, pintura);

São perdas indiretas:

- a) as paralizações acidentais ou para a limpeza de trocadores de calor, ou ainda, para a substituição de um tubo corroído. Estas paralizações podem custar relativamente pouco, mas a parada da unidade representa grandes custos no valor da produção;
- b) as perdas de produto, como perdas de óleo, soluções, gás ou água através de tubulações corroídas até se fazer o reparo;
- c) a perda de eficiência, proveniente da diminuição de

transferência de calor através dos produtos de corrosão acumulados, do entupimento de encanamentos com ferrugem. Nos motores de automóveis, por exemplo, os anéis de segmento de pistões e as paredes dos cilindros são continuamente corroídos pelos gases de combustão e condensados. A perda das dimensões críticas faz com que haja um excesso de consumo de óleo e gasolina, quase igual ou maior do que o causado pelo desgaste natural devido ao uso;

d) a contaminação dos produtos, como no caso de uma pequena quantidade de Cu proveniente de ligeira corrosão de tubulação de Cu ou latão que pode destruir uma partida de sabão, pois os sais de Cu aceleram a rancidez de sabão provocando a diminuição do tempo de estocagem antes da venda; as tonalidades de corantes podem ser alteradas por traços de metais; equipamentos de Pb não são permitidos na preparação de alimentos e bebidas devido às propriedades tóxicas de pequenas quantidades de sais de Pb (a quantidade máxima permitida é de 1 ppm); é dispensável comentar os efeitos de contaminantes em produtos da indústria farmacêutica;

e) superdimensionamento nos projetos, fator comum no dimensionamento de reatores, caldeiras, tubos de condensadores, paredes de oleodutos, tanques estruturais de navios, etc... Isto porque, a velocidade de corrosão é desconhecida ou os métodos de controle da corrosão são incertos. Como exemplo típico de superdimensionamento, pode-se citar o de uma tubulação de 362 km de comprimento e 20,3 cm de diâmetro que foi especificada preliminarmente para ter uma espessura de 0,82 cm, mas com adequada proteção contra corrosão pode ser especificada com uma espessura de 0,64 cm, economizando-se então, 3700 toneladas de aço, com aumento de capacidade interna de 5 %.

Em alguns setores, embora a corrosão não seja muito representativa em termos de custo direto, deve-se levar em consideração o que ela pode representar em questões de segurança, interrupção de telefones e preservação de monumentos históricos.

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos de corrosão evidentemente se elevaram, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado, quando se estudam problemas de

corrosão. Dados de 1985 estimam os custos de corrosão nos EUA em US\$7,6 bilhões, correspondendo a 4,2 % do PNB (1.2).

Apresentamos os problemas associados com a corrosão de uma forma geral. Em cada situação particular o processo corrosivo comparece de uma forma relativamente complexa, o que pode levar a dificuldades para a seleção do material adequado para aquela situação específica. A corrosão por soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) é um exemplo, tendo em vista a agressividade do meio e a dificuldade de encontrar materiais de engenharia viáveis para todas as condições (temperatura, concentração). O H_2SO_4 é a substância química mais produzida no mundo. É usado diretamente ou indiretamente em aproximadamente todas as indústrias, sendo assim vital na economia de qualquer país industrializado. Os principais usos do H_2SO_4 são para a produção de ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4), outras substâncias químicas e seus derivados, decapagem de aços e outros metais, manufatura de fertilizantes, corantes, drogas, pigmentos, explosivos, detergentes sintéticos, rayon e outros tecidos, refino de petróleo, bateria de armazenamento, refino de metais e produção de borracha.

O aço carbono comum, o Pb, o Duriron (Fe14.5%Si), o Durimet (Fe20%Cr29%Ni3.25%Cu2.25%Mo), o Chlorimet 2 (Ni33/34%Mo) e o Chlorimet 3 (Ni18%Mo18%Cr), juntamente com o ferro fundido cinzento, cobrem a maioria das instalações que utilizam H_2SO_4 . Entretanto, estes materiais são adequados somente para trabalhos a baixas temperaturas e na faixa de concentração de 65% a 95% (1.3). O tântalo (Ta) apresenta uma alta resistência a corrosão por soluções de H_2SO_4 , mesmo em altas concentrações e altas temperaturas.

O rápido aumento no uso de Ta, juntamente com um baixo aumento na sua produção conduziu a grandes aumentos no preço. O preço do concentrado de pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) aumentou de um fator 2 de 1970 a 1975 e de um fator 8 de 1975 a 1980. Esta situação do mercado conduziu a pesquisas para determinar se outros materiais poderiam substituir o Ta pelo menos parcialmente em seu campo de aplicação na indústria química. Obviamente, o principal requerimento para um material substituto é uma alta resistência a

corrosão. Outras características essenciais são : boa ductilidade, trabalhabilidade e soldabilidade. A ductilidade e a trabalhabilidade são importantes porque o Ta e a maioria dos materiais com possibilidade de substituí-lo são caros. Assim, é necessário o uso de seções finas com espessura de parede frequentemente abaixo de 0.4 mm. Em particular para grandes reatores e tubos trocadores de calor, a soldabilidade é essencial. O Ta pode ser soldado sob vácuo ou atmosfera inerte; as juntas apresentam resistência mecânica e resistência a corrosão similares àquelas do metal base (1.4).

Dentre os possíveis substitutos, escolhemos para estudo as ligas do sistema Nióbio(Nb)-Tântalo(Ta), tendo em vista os seguintes fatores:

- menor preço do Nb;
- os dados de corrosão de ligas Nb-Ta no H_2SO_4 (1.5) e no HCl (1.6) mostram que tais ligas podem apresentar taxas de corrosão próximas da do Ta;
- a densidade do Nb (8.57 g/cm^3) é a metade daquela do Ta (16.6 g/cm^3);
- o Nb e o Ta formam uma solução sólida substitucional em toda a faixa de composição, ou seja, a liga é monofásica (1.7). Não é relatada a presença de fases metaestáveis neste sistema;
- a fabricação dos componentes não apresenta grandes problemas técnicos devido à alta ductilidade das ligas. As características mecânicas de tais ligas são intermediárias entre aquelas do Nb e do Ta (1.8);
- o processo TIG (tungsten inert gas) permite soldar chapas das ligas Nb-Ta. No entanto, é essencial proteger a zona fundida e a zona termicamente afetada do ar para evitar a oxidação da liga e consequentemente a fragilização da solda (1.9);
- a maior reserva mundial de Nb, proveniente do mineral de pirocloro se localiza em Araxá, no estado de Minas Gerais (Brasil). Este depósito mineral que representa mais de 70% das reservas mundiais conhecidas e economicamente aproveitáveis tem sido explorado desde o início da década de 1960 pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). A CBMM

desenvolveu a tecnologia de obtenção do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) a partir do pirocloro e fornece este produto com um grau de pureza de 99%. O perfil de consumo de Nb no mundo é mostrado na figura 1.1. A particularidade mais marcante no mercado de Nb é a sua forte dependência das indústrias produtoras de aço (1.10);

- o Brasil, a Finlândia e a Austrália são os maiores produtores mundiais de concentrado de Ta, sendo que o Brasil possui reservas (metal contido) da ordem de 24000 t, nas quais o Ta é encontrado nos minerais de tantalita. A tecnologia para obtenção do Ta_2O_5 de alta pureza a partir dos minerais de tantalita já é dominada e temos no Centro de Materiais Refratários (CEMAR) uma planta funcionando para este fim (1.11). A figura 1.2 mostra a distribuição do consumo de Ta no mundo. No Brasil o mercado de Ta restringe-se à venda de minérios concentrados e Ta_2O_5 . Existem empresas que fabricam capacitores de Ta, mas o pó de Ta e o metal em diversas formas para aplicações nas indústrias químicas são completamente importados.

As tabelas 1.1 e 1.2 apresentam as principais propriedades do Nb e do Ta.

Os fatos citados anteriormente motivaram o estabelecimento de um programa de trabalho que teve como objetivo inicial a obtenção da liga Nb-20%pesoTa e sua caracterização quanto ao comportamento em soluções de H_2SO_4 . Escolhemos a liga Nb-20%pesoTa tendo em vista as vantagens econômicas das ligas com alto teor de Nb.

Considerando os bons resultados obtidos no CEMAR na obtenção de Nb via redução aluminotérmica do Nb_2O_5 seguido de fusão e refino do produto aluminotérmico em forno de feixe de elétrons (FFE) (1.12), resolvemos utilizar esta mesma rota tecnológica para obtenção da liga Nb-20%pesoTa.

Neste trabalho são apresentadas algumas características do processo de redução aluminotérmica, descrição de trabalhos anteriores realizados na obtenção de Nb e Ta por aluminotermia e descrição da parte experimental. Foi desenvolvido um programa de computador para calcular as quantidades de reagentes a serem utilizados nas reações aluminotérmicas objetivando a produção de ligas NbTa-ATR a partir da redução simultânea do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5 .

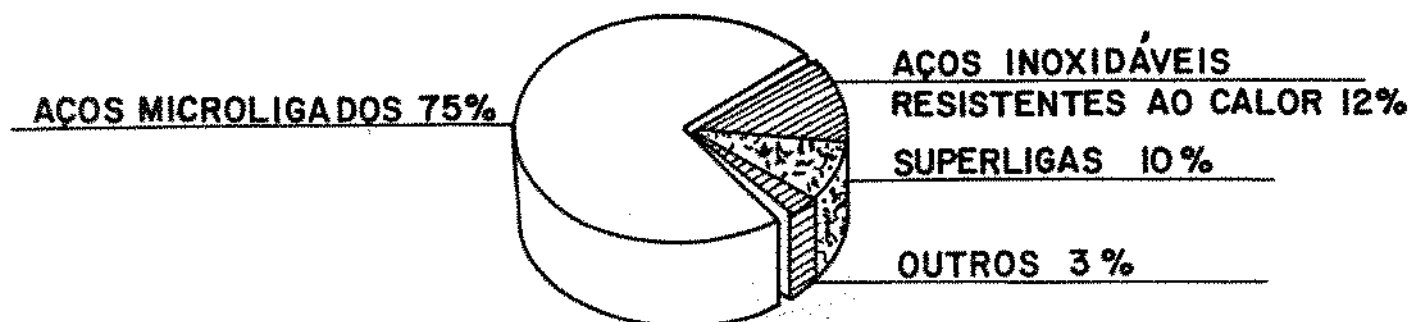


FIGURA 1.1 - DISTRIBUIÇÃO DO CONSUMO DE NIÓBIO NO MUNDO

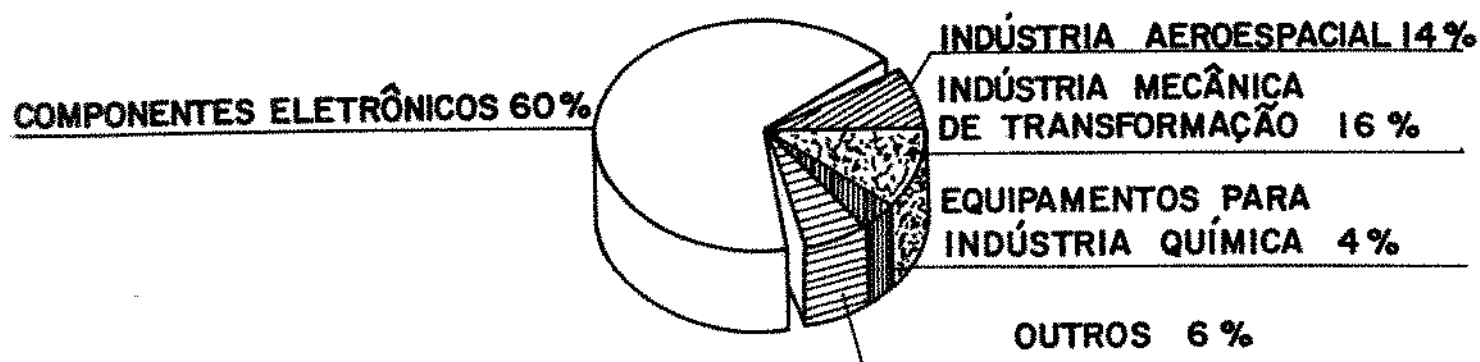


FIGURA 1.2 - DISTRIBUIÇÃO DO CONSUMO DE TÂNTALO NO MUNDO

	<u>NIÓBIO</u>	<u>TÂNTALO</u>
PESO ATÔMICO	92,9064	180,95
DENSIDADE	8,66 g/cm ³	16,6 g/cm ³
PONTO DE FUSÃO	2468°C	2996°C
PONTO DE EBULIÇÃO	4927 °C	5431 °C
COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (temp. ambiente)	7,1 x 10 ⁻⁶ /°C	6,5 x 10 ⁻⁶ /°C
RESISTIVIDADE ELÉTRICA	15 μΩ cm	13,5 μΩ cm
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	13,2 % IACS	13,9 % IACS
CALOR ESPECÍFICO	0,126 J/g °C	0,140 J/g °C
CONDUTIVIDADE TÉRMICA	0,523 W.cm ⁻¹ .°C ⁻¹	0,544 W.cm ⁻¹ .°C ⁻¹
ESTRUTURA CRISTALINA	c c c	c c c
SEÇÃO TRANSVERSAL DE NEUTRONS TÉRMICOS	1,1 b	21,3 b

TABELA 1.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO NIÓBIO E DO TÂNTALO.

<u>RECOZIDO</u>	<u>NIÓBIO</u>	<u>TÂNTALO</u>
RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	195 MPa	285 MPa
TENSÃO DE ESCOAMENTO	105 MPa	170 MPa
ELONGAÇÃO (%)	> 30 %	> 30 %
REDUÇÃO EM ÁREA (%)	> 80 %	> 80 %
<u>TRABALHADO A FRIO</u>		
RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	585 MPa	650 MPa
ELONGAÇÃO (%)	5	5
<u>DUREZA</u>		
RECOZIDO	60 HV	90 HV
TRABALHADO A FRIO	150 HV	210 HV
<u>COEFICIENTE DE POISSON</u>	0,38	0,35
<u>COEFICIENTE DE ENCRUAMENTO</u>	0,24	0,24
<u>MÓDULO DE ELASTICIDADE</u>		
TRAÇÃO	103 GPa	186 GPa
CIZALHAMENTO	37,5 GPa	
<u>TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO</u> <u>DÚCTIL - FRÁGIL</u>	-126 °C	-198 °C
(SIGNIFICATIVAMENTE ALTERADA PELO AUMENTO DA QUANTIDADE DE INTERSTICIAIS)		
<u>TEMPERATURA DE</u> <u>RECRISTALIZAÇÃO</u>	800 - 1100 °C	900 - 1200 °C

TABELA 1.2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NIÓBIO E DO TÂNTALO

pelo alumínio. As ligas NbTa-ATR obtidas são caracterizadas quimicamente e microestruturalmente e os valores de recuperação metálica e rendimento em alumínio são calculados.

Os fundamentos da teoria de interação metal-gás aplicados ao processo de refino das ligas NbTa-ATR em forno de feixe de elétrons são apresentados. São mostradas as evoluções dos teores de impurezas (alumínio (Al), oxigênio (O) e nitrogênio (N)) e dos teores de Nb e Ta com as fusões. As recuperações de Nb e Ta nas fusões são calculadas. A microestrutura de um dos lingotes obtido após três fusões é analisada. Um dos lingotes produzidos foi forjado e laminado para a confecção dos corpos de prova para os testes de corrosão no H_2SO_4 .

Por fim é avaliada através da técnica de perda de massa, a resistência a corrosão da liga obtida em soluções de H_2SO_4 em diversas condições de temperatura e concentração.

Referências bibliográficas do capítulo 1:

- 1.1 - COTTRELL, A.H. Introdução à Metalurgia. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1975. p. 651
- 1.2 - GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro, Guanabara dois, 1987. p. 2-6
- 1.3 - FONTANA, M.G. Corrosion Engineering. Singapore, Mc Graw-Hill Book Company, 1987. p. 317-331
- 1.4 - ROWE, C.E.D. Fabrication of a Tantalum Structure for Chemical Plante Use. Metal Construction 16 (2) : 68-70
- 1.5 - LUPTON, D. et al. Corrosion Behavior of Tantalum and Possible Substitute Materials Under Extreme Conditions. In : Proceedings of the International Congress on Metallic Corrosion, vol.2 (Frankfurt-am-Main, Germany: Dechema, 1981), p. 1441
- 1.6 - Mosolov, A.V. et al. Corrosion and Eletrochemical Behaviour of Niobium-Tantalum Alloys in HCl at Elevated Temperatures and Pressures. Zashchita Metallov, 4 (3) : 248-251, May/June 1968
- 1.7 - MASSALSKI, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. Metals Park, Ohio, Americam Society for Metals, 1986. v.2, p.1700
- 1.8 - KIEFFER, V.R. et al. Korrosionsuntersuchungen an Niob-Tantal-Legierungen. Werkstoffe Und Korrosion, 18(9): 782-784, Sep. 1967
- 1.9 - Bulletin of the Niobium-Tantalum International Study Center, Brussels, 51, Aug. 1987.
- 1.10 - PARAÍSO FILHO, D.S. & FUCCIO Jr, R. O Nióbio de Araxá: Mineração e Metalurgia. Araxá, CBMM, s.d. (8p).
- 1.11 - PINATTI, D.G. et al. Obtenção de óxido de Tântalo a Partir de Minérios Nacionais. In : Anais do I Encontro Estadual Sobre Novos Materiais, Rio de Janeiro, 598-603, Set. 1988.
- 1.12 - RIBEIRO, S. & PINATTI, D.G. Aluminothermic Reduction of Nb for E.B. Refining. In: Status Seminar-Niobium Technology, Guaratinguetá - 11 a 15 de Março, 1984. v.1, p. 59-78

Capítulo 2

Obtenção da liga Nb-20%pesoTa através da redução
aluminotérmica simultânea do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5

2.1 - Introdução

A obtenção de metais e ligas refratárias com características químicas e metalúrgicas adequadas para as mais diversas aplicações, apresenta numerosos problemas de ordem tecnológica e econômica. Algumas das razões desses problemas são: estes metais ocorrem na natureza na forma de minerais complexos, frequentemente em baixa concentração, e a grande similaridade nas propriedades químicas de alguns destes metais (zircônio (Zr)/háfnio (Hf), Nb/Ta) torna suas separações extremamente difíceis pelos processos convencionais, como lixiviação e precipitação; estes metais e suas ligas apresentam também uma grande afinidade por gases (gás oxigênio (O_2), gás nitrogênio (N_2)), mesmo a baixas temperaturas, de tal forma que estes ao penetrarem em suas estruturas agem adversamente no que diz respeito às suas propriedades mecânicas e de corrosão. Estes foram alguns dos problemas encontrados no desenvolvimento de processos de produção de metais e ligas refratárias, e suas soluções somente foram possíveis após a evolução de novos conceitos e técnicas, as quais incluem: metalurgia a vácuo, tecnologia de feixe eletrônico e outros.

Há vários processos atualmente para a produção de metais e ligas refratárias, podendo-se citar: redução por alumínio (Al), por carbono (C), por gás hidrogênio (H_2), fusão e refino em FFE, fusão a arco, eletrólise em sais fundidos e metalurgia do pó. A escolha de um processo é ditada não somente por considerações econômicas, mas também pela aplicação final e nível de pureza desejados para um particular requerimento funcional (2.1).

Atualmente muitos metais e ligas estão sendo produzidos por redução aluminotérmica. Em alguns casos, a redução aluminotérmica é o melhor processo comercial, enquanto que em outros o Al compete com outros redutores, tais como silício (Si), C, sódio (Na) e outros.

O processo de redução aluminotérmica ou redução por Al foi introduzido na indústria por Goldschmidt em 1854 e consistia na mistura do óxido do metal desejado com Al em pó e na redução em cadinho de material cerâmico termo-resistente. Para todos os metais, os fundamentos são praticamente os mesmos, ou seja, o Al com maior afinidade pelo O, ou outra espécie química, desloca-os

desses metais (2.2). A possibilidade de redução do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5 pelo Al a nível termodinâmico pode ser mostrada pela observação do diagrama de Ellingham para óxidos (figura 2.1).

Um grande número de fatores é envolvido na seleção do melhor redutor para um particular minério (frequentemente um óxido). É desejável que a constante de equilíbrio para a reação de redução possua um grande valor para evitar a contaminação do metal ou da liga com o óxido e o redutor. A variação de energia livre pode ser calculada a partir da energia livre de formação dos reagentes e produtos e para um dado minério, o redutor com a mais negativa energia livre de formação para seu óxido é potencialmente o melhor agente redutor.

A energia livre de formação dos óxidos para agentes redutores usuais são dados na figura 2.2. Dos elementos listados, o cálcio (Ca) tem o maior potencial redutor até $2100^{\circ}C$. O magnésio (Mg) tem aproximadamente o mesmo potencial para baixas temperaturas, porém ambos perdem eficiência a altas temperaturas devido aos seus baixos pontos de ebulição. O Al é superior ao Si em toda faixa de temperatura e supera o Mg acima de $1600^{\circ}C$. O C é um redutor relativamente pobre a baixas temperaturas, mas melhora com o aumento da temperatura. O H_2 pode ser usado somente para a redução de um número limitado de óxidos relativamente instáveis.

Para iniciar a reação aluminotérmica, energia (usualmente na forma de calor) deve ser suprida para os reagentes. Se suficiente calor é gerado, a reação será auto-sustentada e possibilitará também a formação de produtos fluidos (metal ou liga e escória), os quais se separarão por imiscibilidade e diferença de densidade. O calor de formação de vários óxidos de redutores é dado na tabela 2.1. Para a grande parte de minérios de interesse comercial, somente o Ca, o Mg e o Al conduzem a suficiente calor para que a reação seja auto-sustentável sem necessitar de calor externo.

A tabela 2.1 também inclui outros fatores os quais influenciam a escolha do redutor. No que diz respeito ao ponto de ebulição, o Ca e o Mg, os quais ebulam abaixo das temperaturas usuais das reações, devem ser normalmente usados em vasos para altas pressões. Os altos pontos de fusão dos óxidos de Ca e Mg requerem altas temperaturas para separação metal-escória. A este

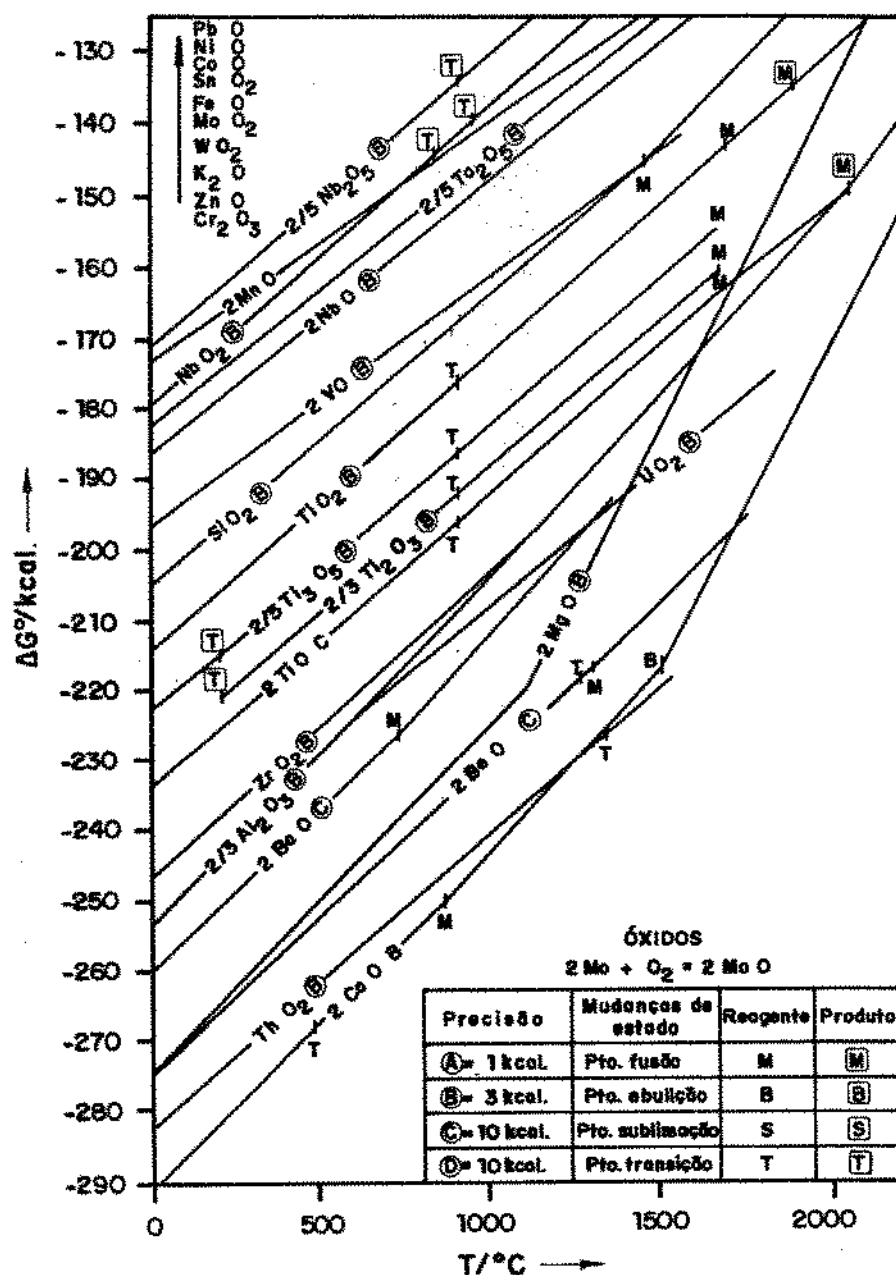


FIGURA 2.1-ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO DE ÓXIDOS (DIAGRAMA DE ELLINGHAM) ESTADO PADRÃO: COMPONENTES COM ATIVIDADES UNITÁRIAS.

FONTE:REF. 2.3

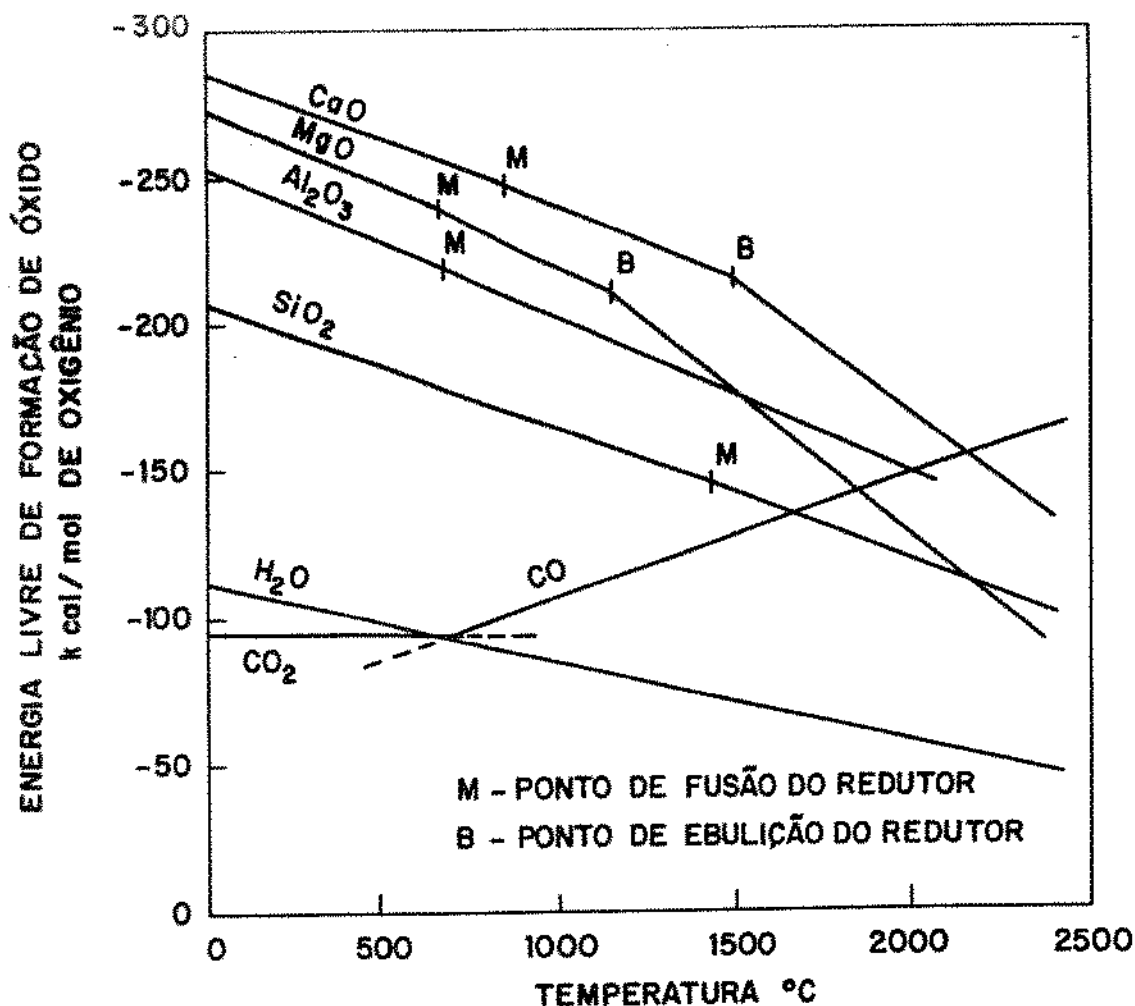


FIGURA 2.2-VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO
COM A TEMPERATURA PARA ÓXIDOS DE REDU-
TORES USUAIS

FONTE: REF. 2.4

TABELA 2.1-PROPRIEDADES DOS REDUTORES USUAIS

FONTE: REF. 2.5

REDUTOR	CALOR DE FOR- MAÇÃO DO ÓXI- DO A 25 °C (k cal / mol O ₂)	PONTO DE EBULIÇÃO DO ELEMEN- TO (°C)	PONTO DE FUSÃO DO ÓXIDO (°C)	PESO EQUI- VALENTE	CUSTO RE- LATIVO
CÁLCIO	-304	1482	2580	20	200
MAGNÉSIO	-288	1103	2800	12	43
ALUMÍNIO	-267	2467	2045	9	27
SILÍCIO	-216	2480	1710	7	10
CARBONO	-94(CO ₂)	4200	-57(CO ₂)	6	1
HIDROGÊNIO	-116	-253	0	1	1
DESEJÁVEL	ALTO(-)	ALTO	BAIXO	BAIXO	

respeito, C e H_2 são melhores, já que seus óxidos são gases. Do ponto de vista de custos, o Ca não é interessante para reduções em grande escala, o C e o H_2 são os mais baratos. Um outro fator é a tendência do Si a formar silicetos estáveis e o C a formar carbetos estáveis (2.4).

Além do exposto até aqui, a redução por Al do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5 visando-se obter a liga Nb-20%pesoTa em forma maciça é interessante devido aos seguintes fatos :

- a) a relação em torno de 50 : 1 entre o preço da liga (baseado no preço do Nb e do Ta) e o preço do pó de Al no mercado;
- b) o baixo custo do Al por equivalente químico, disponibilidade em alta pureza e facilidade de manuseio;
- c) as instalações para se realizar as reduções aluminotérmicas permitem o uso de equipamentos simples e de baixo investimento;
- d) baixo custo operacional;
- e) aproveitamento da escória gerada;
- f) facilidade de purificação dos eletrodos aluminotérmicos por refino em FFE.

2.2 - Trabalhos realizados na obtenção aluminotérmica de Nb e Ta - Variáveis tecnológicas do processo de redução aluminotérmica.

2.2.1 - Trabalhos realizados na obtenção aluminotérmica de Nb e Ta

H.A. Wilhelm et al. (2.6) reduziram o Nb_2O_5 com Al em um reator fechado revestido com alumina (Al_2O_3), obtendo Nb em forma maciça. A ignição da carga foi feita colocando-se o reator dentro de um forno pré-aquecido a $800^\circ C$ e em seguida elevou-se a temperatura do forno para $1110^\circ C$. Quando a temperatura da parede externa do reator atingiu $1000^\circ C$, houve a ignição e a reação exotérmica aumentou rapidamente a temperatura da parede externa para aproximadamente $1075^\circ C$. A carga típica consistiu de 1596 g de Nb_2O_5 e 570 g de Al. O botão de Nb obtido continha aproximadamente 2% de Al em peso e 0.8% de O. O Nb preparado desta maneira apresentou-se bastante frágil. Foram obtidas recuperações de 95% quando usaram a quantidade estequiométrica de Al. A quantidade de Al da carga típica foi 5.5% superior à quantidade estequiométrica devido ao alto conteúdo de Al_2O_3 no pó de Al. Grandes excessos de Al resultaram em alto conteúdo de Al nos botões, no entanto, menores quantidades resultaram em baixa recuperação de Nb.

G.R. Kamat e C.K. Gupta (2.7) obtiveram Nb em forma maciça a partir do Nb_2O_5 , em um reator aberto com revestimento refratário a base de magnésia. Em seus experimentos trabalharam com cargas a base de Nb_2O_5 , Al, clorato de potássio ($KClO_3$) e fluoreto de cálcio (CaF_2). Experimentaram o efeito da ignição da carga no centro, na superfície e na base da mistura através do uso de uma resistência elétrica. Ao trabalharem com uma escala de reação usando 200 g de Nb_2O_5 , obtiveram o melhor resultado iniciando-se a reação no centro da mistura e trabalhando com 15% de excesso de Al sobre a quantidade estequiométrica. A recuperação neste caso atingiu 95%. Ao variar o teor de Al na mistura, do valor estequiométrico até 15% de excesso, observaram um aumento no teor de Al residual na liga de 0.25% para 4%, enquanto o teor de O caiu de 3.6% para 0.3%. Aumentando-se a escala de reação de 200 g de Nb_2O_5 para 3 kg de Nb_2O_5 , mantendo-se fixo o excesso de Al, observaram um aumento na recuperação de 95% para 98%.

C. Takano et al. (2.8) realizaram uma análise termodinâmica das reações de redução de óxidos de Nb (com H_2 , Al e C). Durante o processo de redução aluminotérmica praticamente todos os óxidos menos estáveis que o Al_2O_3 são coreduzidos (SiO_2 , VO, Ta_2O_5 , MnO, FeO e outros), e aqueles bem mais estáveis que o Al_2O_3 , à temperatura de $2500^\circ C$ (BaO , BeO , ThO_2 , CaO) tendem a ser retidos na escória. Os dados de equilíbrio para a reação de redução do Nb_2O_5 indicam que na temperatura de $2500^\circ C$ a recuperação de Nb é praticamente total, para um teor de Al na liga em torno de 2.7% em peso. Em experimentos para obtenção de eletrodos de dimensões $80 \times 80 \times 700 (mm)$, usaram cargas contendo 63.0 kg de Nb_2O_5 e 23.76 kg de Al. A recuperação ficou em torno de 85% e os eletrodos apresentaram um teor médio em Nb de 94%. O teor total de Al (liga + inclusões de $Al_2O_3-\alpha$) foi de aproximadamente 5.4%.

S. Ribeiro e D. G. Pinatti (2.9) obtiveram o Nb na forma de eletrodos de dimensões $90 \times 80 \times 800 (mm)$ a partir da redução aluminotérmica do Nb_2O_5 em um forno fechado com campânula e revestimento interno feito do próprio Al_2O_3 gerado no processo de redução. Calcularam o balanço térmico e a constante de equilíbrio da reação de redução do Nb_2O_5 para a produção dos eletrodos e mostraram que as perdas de calor devido a geometria do eletrodo podem ser compensadas pela adição de um agente térmico ("thermal booster") tal como clorato de sódio ($NaClO_3$). As recuperações atingiram 94%, nas escalas de redução utilizando 63 kg de Nb_2O_5 .

K. Kaltenbach et al. (2.10) fizeram a caracterização metalúrgica e metalográfica de eletrodos de Nb produzidos no CEMAR e na CBMM a partir da redução aluminotérmica do Nb_2O_5 . O eletrodo do CEMAR, produzido em um reator revestido com Al_2O_3 apresentou uma alta porosidade (aproximadamente 16% em volume) e a presença de um resíduo insolúvel (1.5% em peso) na matriz de Nb. A análise por difração de raios X indicou que este resíduo era essencialmente constituído de $Al_2O_3-\alpha$. O teor de Al residual na liga ficou na faixa de 6.3% - 7.5%. A microestrutura consistiu em duas fases: Nb (solução sólida de Al, O, N e outros na matriz de Nb) e a fase $\delta(Nb_3Al)$. Embora o eletrodo tenha sido resfriado muito vagarosamente, a sua microestrutura apresentou-se de forma metaestável. Nos eletrodos produzidos pela CBMM em molde vertical,

grandes quantidades de inclusões de $Al_2O_3-\alpha$ foram observadas. O teor de Al em três eletrodos ficou entre 0.38% e 4.9% em peso, e o teor de O diminuiu de 1.07% para 0.50% em peso com este aumento do teor de Al. A microestrutura dos três eletrodos consistiu em Nb (solução sólida de Al, O, N e outros na matriz de Nb) nos dois eletrodos de baixo teor de Al e a coexistência das fases Nb (solução sólida de Al, O, N e outros na matriz de Nb) e fase $\delta(Nb_8Al)$ no eletrodo de alto teor de Al. Uma terceira fase pode ser observada na microestrutura dos três eletrodos. Não foi possível identificar tal fase por difração de raios X ou microsonda eletrônica. Esta terceira fase questionada apresentou um terceiro elemento além do Nb e do Al.

H.A.Wilhelm et al.(2.11) produziram o Ta maciço em escala de laboratório a partir da redução aluminotérmica do Ta_2O_5 . A redução do Ta_2O_5 pelo Al foi feita na presença de elementos de liga (ferro (Fe), Si, manganês (Mn)) para baixar a temperatura de fusão da fase metálica. Foram obtidas recuperações acima de 83%. A ignição da carga foi feita colocando-se o reator fechado num forno pré-aquecido a $250^\circ C$. Os botões obtidos foram normalmente frágeis. Foram testadas as seguintes combinações de liga : Fe e Al; Fe, Si e Al; Si e Al; Mn e Al. Com base nas recuperações típicas de Ta obtidas, concluíram que as quatro combinações de liga davam aproximadamente equivalentes recuperações quando suas favoráveis composições de carga foram empregadas. Cada botão foi bem separado da escória e usualmente conteve menos que 1000 ppm em O. As combinações de Fe, Si e Al; Si e Al ; Fe e Al; permitiram a fusão direta dos botões obtidos em FFE. Aumentando-se a escala de redução de 0.25 kg para 1.2 kg de Ta_2O_5 , houve um aumento de 5% na recuperação, para a combinação de Fe e Al. Foi também demonstrado que equivalente recuperação de Ta poderia ser obtida, nas reduções em escalas maiores, dando-se a ignição da carga por meio de uma resistência aquecida.

K.U.Nair et al.(2.12) obtiveram o Ta em forma maciça, fazendo-se a redução do Ta_2O_5 com Al na presença de $KClO_3$ e CaO . Utilizaram para isso, um reator aberto revestido com refratário à base de magnésia calcinada. A reação foi iniciada através da ignição de uma mistura de Mg e $KClO_3$ na superfície da carga. O

melhor resultado obtido apresentou uma recuperação de 90% em escala de 500 g de Ta_2O_5 com 50% de Al em excesso, 30g de $KClO_3$ e 20 g de CaO. O metal apresentou-se bem separado da escória, com teor de Al residual de 4.73%, 550 ppm de O e 400 ppm de N em peso.

C.K.Gupta e P.K.Jena (2.13) obtiveram o Ta em forma maciça pela redução do Ta_2O_5 com Al. A reação foi realizada em um reator fechado colocado dentro de um forno pré-aquecido a $950^{\circ}C$. O Ca e o S foram adicionados para dar ignição na carga. Utilizaram também S em uma quantidade suficiente para formar uma escória do tipo Al_2O_3 . Al_2S_3 de baixo ponto de fusão. Os autores estudaram neste trabalho a influência da quantidade de redutor e da escala de reação na recuperação e qualidade do metal. Foi possível observar um aumento de recuperação, aumento do teor de Al na liga e diminuição do teor de O com o aumento da quantidade de Al na carga. A recuperação atingiu 85% usando-se a quantidade de Al estequiométrica em escala de 200 g de Ta_2O_5 . Aumentando-se a escala de reação de 100 g para 500 g de Ta_2O_5 e usando-se a quantidade de Al estequiométrica observaram um aumento de recuperação de 60% para 88%.

2.2.2 - Variáveis tecnológicas do processo de redução aluminotérmica

Todo processo de metalurgia extrativa visa dentro de condições econômicas aceitáveis a máxima recuperação da(s) espécie(s) preciosa(s) contida(s) no material a ser processado. No caso de materiais processados em várias etapas o importante é a maximização do processo visto de forma global, ou seja, há casos em que a maximização de etapas isoladamente não conduz ao melhor resultado final do ponto de vista técnico-econômico.

Ao se definir a priori a sequência de processamento, ficam determinados os fenômenos que estarão presentes em cada etapa, sendo possível determinar as variáveis de processo presentes.

Analizaremos brevemente as principais variáveis de ordem tecnológica que afetam o resultado de um processo de redução aluminotérmica, mais especificamente aquelas relacionadas com a

produção de eletrodos da liga Nb-20%pesoTa, lembrando sempre que em seguida a liga será submetida a fusão e refino em FFE. As principais variáveis são :

- a) uso de Al em excesso sobre a quantidade estequiométrica;
- b) tipo de reator;
- c) uso de agentes térmicos;
- d) adição de fluxantes;
- e) granulometria da carga;
- f) escala de reação;

2.2.2.1 - Uso de Al em excesso sobre a quantidade estequiométrica

As vantagens do uso de uma determinada quantidade de Al em excesso, em relação ao requerido estequiometricamente, já foram mostradas em vários trabalhos anteriores de obtenção aluminotérmica de metais refratários (2.7,2.14-2.17). Em todos eles observa-se que à medida que aumentamos a quantidade de Al em excesso aumenta-se a recuperação metálica, enquanto o teor de Al residual na liga aumenta e o teor de O na liga diminui. Há dois efeitos a serem considerados. Primeiramente, uma maior quantidade de Al na mistura garante que os óxidos entrarão em contato com as partículas de redutor e em segundo lugar, o aumento da quantidade de Al residual na liga abaixa o ponto de fusão desta, efeito muito interessante principalmente por estarmos trabalhando com ligas refratárias. Isto permite que o metal ou liga permaneçam por mais tempo no estado líquido melhorando as condições de separação metal-escória.

Olhando por estes aspectos e por aqueles já mencionados no item 2.1 somos levados a determinar o teor máximo de Al a partir do qual o ganho em recuperação deixa de ser interessante economicamente. Neste momento nos deparamos com os problemas relacionados com o processamento posterior do produto aluminotérmico. Para o caso do Nb e da liga Nb-20%pesoTa, como será mostrado no item 2.5, a formação de quantidades crescentes da fase δ (Nb_3Al) com o aumento da quantidade de Al residual na liga torna o eletrodo bastante frágil, de forma que ao ser trabalhado para sua limpeza pode vir a fraturar-se, dificultando a operação

de fusão no FFE. Além disso, ao aumentarmos o teor de Al residual na liga aumentamos o espiramento de liga durante a fusão da liga, perdendo em recuperação na etapa de refino. Assim, a quantidade de Al em excesso sobre o estequiométrico é um compromisso entre os efeitos enunciados anteriormente.

2.2.2.2 - Tipo de reator

Muitos experimentos em produção aluminotérmica de metais refratários foram realizados em reatores fechados os quais eram colocados dentro de fornos pré-aquecidos, e a ignição da carga acontecia quando a mistura atingia uma certa temperatura (2.6,2.11,2.13,2.16). Sem dúvida, as condições de isolamento térmico e as necessidades térmicas do sistema são favorecidas neste caso em relação aos experimentos realizados em reator aberto e partindo-se a reação com a mistura de pós na temperatura ambiente. O uso de reatores fechados permite também que a reação seja realizada em vácuo ou atmosfera inerte. Em geral isto é interessante pois permite obter teores de N mais baixos em relação àqueles obtidos em reações realizadas sob atmosfera normal (2.15). Duas desvantagens são : o custo da energia envolvida com o aquecimento e as dificuldades operacionais para redução em grande escala.

2.2.2.3 - Uso de agentes térmicos ("thermal booster")

Para o caso da obtenção aluminotérmica de Nb, Ta ou ligas do sistema Nb-Ta, o calor gerado pelas reações de redução dos óxidos não é suficiente para suprir as necessidades térmicas do sistema, quando se parte a reação da temperatura ambiente (item 2.5.2). Para suprimos a necessidade térmica do sistema nesta situação utilizamos substâncias que apresentam reações altamente exotérmicas com o Al (2.12). Um fato que deve ser lembrado quando da adição destas substâncias é saber se as impurezas provenientes da substância que irão para a liga, podem ser retiradas nos processamentos posteriores ou se permanecendo na liga em um determinado teor não irão comprometer o comportamento esperado do

elemento estrutural.

2.2.2.4 - Adição de fluxantes

A adição de fluxantes tem por objetivo abaixar o ponto de fusão da fase escória e/ou diminuir a viscosidade da mesma, permitindo que a escória permaneça por mais tempo no estado líquido e/ou diminuir sua resistência ao escoamento do fluido metálico. Um exemplo bastante típico é das escórias que podem ser formadas do sistema Al_2O_3 -CaO (figura 2.3). Em contrapartida, os seguintes fatores devem ser considerados :

- a) diminuição do contacto entre as partículas de Al, Nb_2O_5 e Ta_2O_5 ;
- b) aumento da necessidade térmica do sistema;
- c) a escória gerada não pode ser usada como material de revestimento do forno ou para outra utilização mais nobre;
- d) contaminação da liga.

2.2.2.5 - Granulometria da carga

A superfície específica é um parâmetro fundamental na cinética de reações aluminotérmicas (2.14). De uma forma geral, a diminuição do tamanho médio das partículas de reagentes aumenta a velocidade de reação. No processo de redução aluminotérmica é fundamental que a reação ocorra rapidamente pois precisamos dos produtos fluidos por um tempo que permita a completa separação metal-escória. Caso a reação não ocorra rapidamente, o calor gerado vai sendo dissipado e teremos ao final uma mistura compacta de metal e escória. Também é fundamental que a mistura de reagentes seja a mais homogênea possível para que o eletrodo produzido tenha uma boa homogeneidade.

2.2.2.6 - Escala de reação (2.7,2.14)

Em geral, o aumento da escala de reação provoca um aumento na recuperação metálica tendo em vista que aumentamos a relação volume/área dos produtos no estado líquido o que leva a uma menor

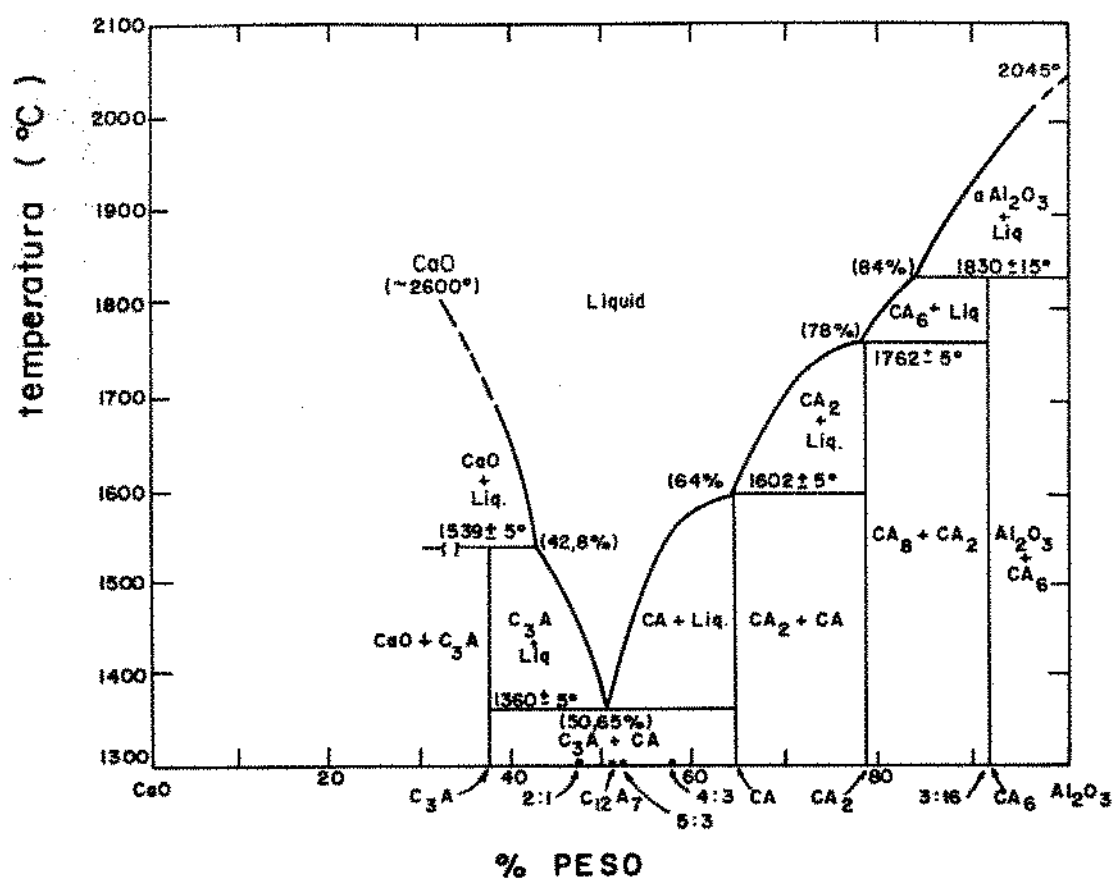


FIGURA 2.3- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO CaO - Al₂O₃ C=CaO, A=Al₂O₃.
FONTE: REF. 2.18

taxa de perda de calor pelo sistema, fazendo com que os produtos permaneçam líquidos por um maior período de tempo.

2.3 - Cálculo da carga de matérias-primas para obtenção aluminotérmica de eletrodos da liga Nb-20%pesoTa

O objetivo deste item é mostrar através de um exemplo numérico, os passos que foram seguidos para encontrar as massas de matérias-primas utilizadas na obtenção dos eletrodos I, II e III (item 2.4) da liga Nb-20%pesoTa. Na obtenção do eletrodo IV (item 2.4) os passos seguidos foram basicamente os mesmos, mudando-se apenas a escala de reação. Utilizou-se para isso conceitos de cálculo estequiométrico (2.19) e de termodinâmica (2.20). Com o objetivo de agilizar tais cálculos, foi desenvolvido um programa de microcomputador para o cálculo das cargas de matérias-primas visando a produção aluminotérmica de eletrodos de ligas do sistema Nb-Ta. As definições das variáveis utilizadas nos cálculos deste item são dadas no apêndice A.

2.3.1 - Cálculo das massas de Nb_2O_5 e Ta_2O_5

Inicialmente calculamos a densidade aproximada da liga a ser produzida através da seguinte equação :

$$d_{liga} = 100 / (\%pNb/dNb + \%pTa/dTa) \quad [2.1]$$

Para a liga Nb-20%pesoTa :

$$\begin{aligned} d_{liga} &= 100 / (80/8.57 + 20/16.6) \\ d_{liga} &= 9.49 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

A massa desejada do eletrodo foi de 10.18 kg. De posse deste valor foi possível calcular o volume do cadinho necessário para comportar tal quantidade de liga.

$$v = m_{liga} / d_{liga} \quad [2.2]$$

assim,

$$v = 10180 / 9.49 \quad \Rightarrow \quad v = 1073 \text{ cm}^3$$

As dimensões do eletrodo desejado são funções de vários fatores, tais como :

- a) superfície de irradiação;
- b) dimensões do forno aluminotérmico a ser utilizado;
- c) dimensões do compartimento onde o eletrodo será alimentado no FFE;
- d) dimensões do cadinho a ser utilizado no FFE;
- e) estabilidade do eletrodo quando empurrado em direção ao feixe de elétrons;

Após observação de tais fatores chegamos às seguintes dimensões, para o nosso eletrodo :

$h = 50 \text{ mm}$; $l = 50 \text{ mm}$ e $c = 400 \text{ mm}$.

A massa de Nb na liga será :

$$m_{\text{Nb}}_{\text{liga}} = 0.80 \times 10.18 \Rightarrow m_{\text{Nb}}_{\text{liga}} = 8.144 \text{ kg}$$

Considerando o Nb_2O_5 puro, teremos :

$$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = (M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} / (2 \times M_{\text{Nb}})) \times m_{\text{Nb}}_{\text{liga}} \quad [2.3]$$

$$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = (265.82 / (2 \times 92.91)) \times 8.144 \Rightarrow m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 11.65 \text{ kg}$$

A massa de Ta contida na liga será :

$$m_{\text{Ta}}_{\text{liga}} = 0.20 \times 10.18 \Rightarrow m_{\text{Ta}}_{\text{liga}} = 2.036 \text{ kg}$$

Considerando o Ta_2O_5 puro, teremos :

$$m_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = (M_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \times M_{\text{Ta}}) \times m_{\text{Ta}}_{\text{liga}} \quad [2.4]$$

$$m_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = (441.90 / (2 \times 180.95)) \times 2.036 \Rightarrow m_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 2.486 \text{ kg}$$

Nota 2.1 - Os pesos atômicos e moleculares dos elementos e compostos usados nos cálculos são dados na tabela 2.2.

2.3.2 - Cálculo da quantidade de Al estequiométrico para a redução do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5

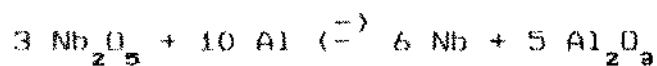
A reação de redução do Nb_2O_5 pelo Al é a seguinte :

TABELA 2.2 - PROPRIEDADES DE ELEMENTOS E COMPOSTOS

FONTE : REF.2.22,2.23,2.24

ELEMENTO OU COMPOSTO	ESTADO FÍSICO	PESO MOLECULAR	$-\Delta H_{298}^0$ kcal / mol	S_{298}^0 cal / mol . K	TEMPERATURA °C			ENTALPIAS kcal/mol				
					F	E	T	ΔH_f	ΔH_e	ΔH_T	ΔH_{sb}	
Al	S	26.98	0	6.77 ± 0.05	660	2450		2.54	69.5		78.5	
Al	L	26.98	-2.07	8.42								
Al	G	26.98	-78.0 ± 0.9	39.3								
Al ₂ O ₃	SA	101.95	400.4 ± 0.3	12.174	2050			28.3				
NaCl	S	58.45	98.6 ± 0.2	17.4 ± 0.1	801	1465		6.7	40.7		50.5	
NaClO ₃	S	106.50	85.73		255							
Nb	S	92.91	0	8.73 ± 0.15	2468	5000		6.3	172.4			
Nb ₂ O ₅	S	265.82	455.0 ± 2.0	32.8 ± 0.2	1490		880.1	(30.0)				
Ta	S	180.95	0	9.9 ± 0.1	3000	6100		5.9		187.8		
Ta ₂ O ₅	S	441.90	488.5 ± 1.0	34.2 ± 0.4	1870		1320					

F - FUSÃO ; E - EBULIÇÃO ; T - TRANSFORMAÇÃO ; Sb - SUBLIMAÇÃO



A quantidade de Al para a redução do Nb_2O_5 será :

$$m_{\text{Al1}} = ((10 \times M_{\text{Al}}) / (3 \times M_{\text{Nb}_2\text{O}_5})) \times m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \quad [2.5]$$

$$m_{\text{Al1}} = ((10 \times 26,98) / (3 \times 265,82)) \times 11,65$$

$$m_{\text{Al1}} = 3,941 \text{ kg}$$

A reação de redução do Ta_2O_5 pelo Al é a seguinte :



A quantidade de Al para reduzir o Ta_2O_5 será:

$$m_{\text{Al2}} = ((10 \times M_{\text{Al}}) / (3 \times M_{\text{Ta}_2\text{O}_5})) \times m_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \quad [2.6]$$

$$m_{\text{Al2}} = ((10 \times 26,98) / (3 \times 441,90)) \times 2,486$$

$$m_{\text{Al2}} = 0,5059 \text{ kg}$$

Nota 2.2 - Assim como para o Nb_2O_5 e o Ta_2O_5 , o Al foi suposto puro.

2.3.3 - Cálculo da quantidade de Al_2O_3 gerado na redução do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5

A partir das reações anteriores, tem-se :

$$m_{\text{Alum1}} = ((5 \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / (3 \times M_{\text{Nb}_2\text{O}_5})) \times m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \quad [2.7]$$

$$m_{\text{Alum1}} = ((5 \times 101,95) / (3 \times 265,82)) \times 11,65$$

$$m_{\text{Alum1}} = 7,447 \text{ kg}$$

$$m_{\text{Alum2}} = ((5 \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / (3 \times M_{\text{Ta}_2\text{O}_5})) \times m_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \quad [2.8]$$

$$m_{\text{Alum2}} = ((5 \times 101,95) / (3 \times 441,90)) \times 2,486$$

$$m_{\text{Alum2}} = 0,9559 \text{ kg}$$

2.3.4 - Balanço térmico simplificado do processo

Inicialmente consideraremos nosso sistema nos seguintes estados para o cálculo do balanço térmico :

a) Estado inicial : Al, Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , puros a 298 K e 1 atm

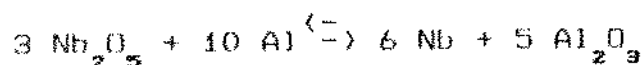
b) Estado final : liga Nb-20%pesoTa e Al_2O_3 , puros a 2803 K e 1 atm.

Devido às propriedades de função de estado da entalpia, executaremos os cálculos em cima dos seguintes procedimentos :

- a) as reações de redução acontecem completamente a 298 K e 1 atm;
- b) em seguida os produtos são levados até 2803 K (temperatura aproximada para o ponto de fusão da liga Nb-20%pesoTa (figura 2.4) e 1 atm.

2.3.4.1 - Variação de entalpia na redução do Nb_2O_5 e Ta_2O_5

Consideremos a reação :



calculando-se a variação de entalpia da reação acima por mol de Nb formado a 298 K e 1 atm, teremos :

$$\Delta H_1 = ((5 \times H_{Al_2O_3} + 6 \times H_{Nb}) - (3 \times H_{Nb_2O_5} + 10 \times H_{Al})) / 6 \quad [2.9]$$

Tomando-se os dados da tabela 2.2, tem-se :

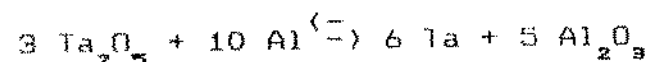
$$\Delta H_1 = ((5 \times (-400.4) + 6 \times 0) - (3 \times (-455.0) + 10 \times 0)) / 6$$

$$\Delta H_1 = (- 637.0) / 6$$

logo,

$$\Delta H_1 = - 106.2 \text{ kcal/mol de Nb formado.}$$

Consideremos agora a reação :



calculando-se a variação de entalpia da reação acima a 298 K e 1 atm, teremos :

$$\Delta H_2 = ((5 \times H_{Al_2O_3} + 6 \times H_{Ta}) - (3 \times H_{Ta_2O_5} + 10 \times H_{Al})) / 6 \quad [2.10]$$

Com os dados da tabela 2.2, tem-se :

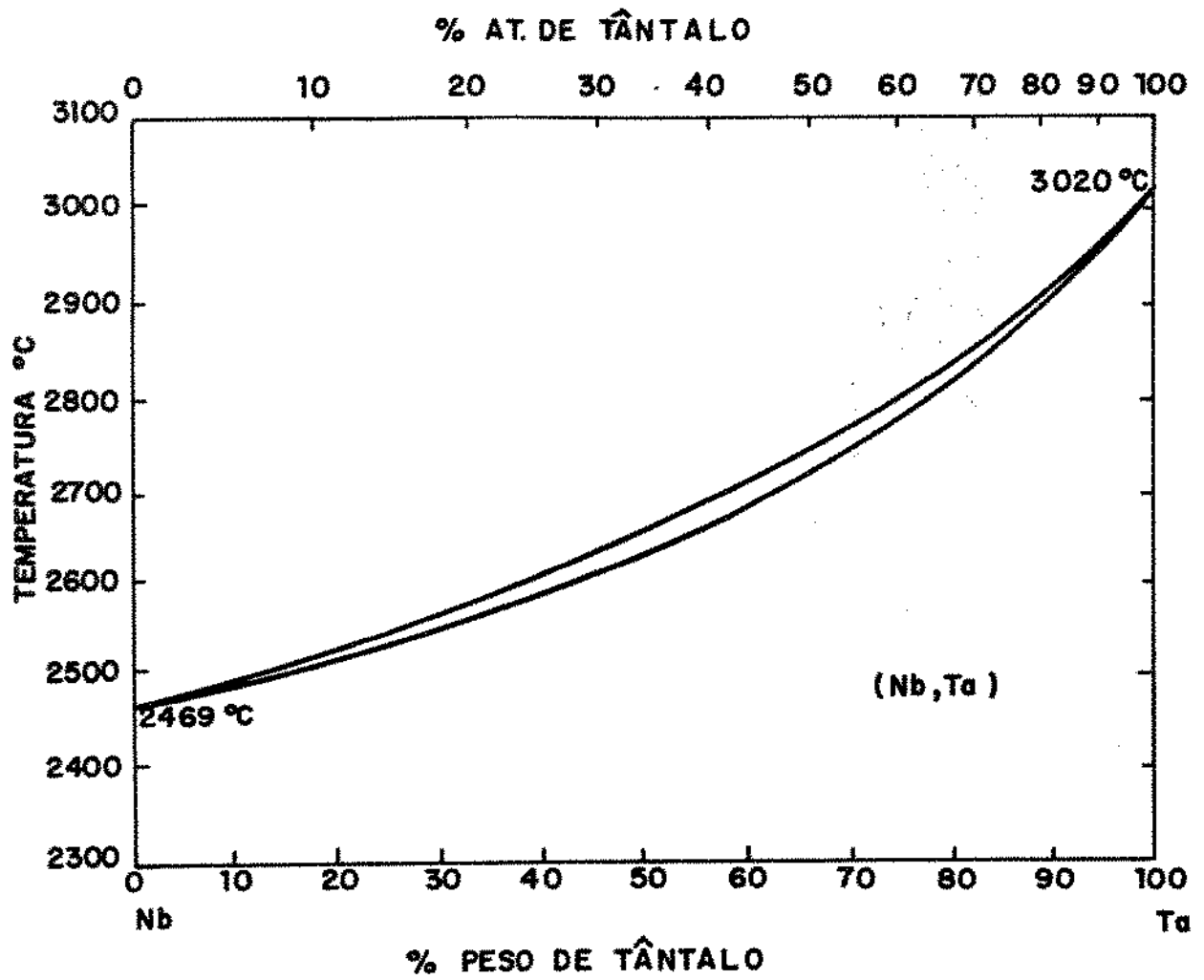


FIGURA 2.4- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO Nb-Ta

FONTE : REF.2.25

$$\Delta H_P = ((5 \times (-400.4) + 6 \times 0) - (3 \times (-488.5) + 10 \times 0)) / 6$$

$$\Delta H_P = (-536.5) / 6$$

logo,

$$\Delta H_P = -89.42 \text{ kcal/mol de Ta produzido.}$$

Utilizando-se as equações do calor específico do Nb, Ta e Al_2O_3 a partir das tabelas 2.3 e 2.4 e os valores de variação de entalpia de fusão do Nb e do Al_2O_3 da tabela 2.2, podemos calcular :

2.3.4.2 - Variação de entalpia ao levar um mol de Nb de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Nb}} &= \left(\int_{298}^{2741} (5.67 + 0.96 \times 10^{-3} \times T) \times dT + \Delta H_{\text{FNb}} + \right. \\ &\quad \left. + \int_{2741}^{2803} 8.0 \times dT \right) / 1000 \quad [2.11] \\ \Delta H_{\text{Nb}} &= (13851.81 + 3563.62 + 6300 + 496) / 1000 \\ \Delta H_{\text{Nb}} &= 24.2 \text{ kcal/mol de Nb} \end{aligned}$$

2.3.4.3 - Variação de entalpia ao levar um mol de Ta de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Ta}} &= \left(\int_{298}^{2803} (5.98 + 0.594 \times 10^{-3} \times T) \times dT \right) / 1000 \quad [2.12] \\ \Delta H_{\text{Ta}} &= (14979.9 + 2307.1) / 1000 \\ \Delta H_{\text{Ta}} &= 17.3 \text{ kcal/mol de Ta} \end{aligned}$$

2.3.4.4 - Variação de entalpia ao levar um mol de Al_2O_3 de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= \left(\int_{298}^{2323} (27.43 + 3.06 \times 10^{-3} \times T - 8.47 \times 10^{-5} \times T^2) \times dT + \right. \\ &\quad \left. + \Delta H_{\text{fAl}_2\text{O}_3} + \int_{2323}^{2803} 34.623 \times dT \right) / 1000 \quad [2.13] \\ \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= (55545.75 + 8120.51 - 2477.67 + 28300 + 16619.04) / 1000 \\ \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 106.11 \text{ kcal/mol de Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

TABELA 2.3 - COEFICIENTES PARA AS EQUAÇÕES DE CALOR ESPECÍFICO DOS ELEMENTOS Nb, Ta E Al .

Fonte : REF. 2.26

ELEMENTO	ESTADO FÍSICO	A	B	C	D	FAIXA DE VALIDADE (K)
Al	S	4.94	2.96	—	—	298 - 932
Al	L	7.6	—	—	—	932 - 1650
Al	G	4.97	—	—	—	-
Nb	S	5.67	0.96	—	—	298 - 2740
Nb	L	8.0	—	—	—	2740 - 5007
Nb	G	4.250	0.865	—	—	2000 - 5500
Ta	S	5.98	0.594	—	—	298 - 3269
Ta	L	8.5	—	—	—	3269 - 5513

EQUAÇÃO PARA O CALOR ESPECÍFICO:

$$C_p = A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^5 T^{-2} + D \times 10^{-6}T^2 \quad (\text{cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

TABELA 2.4 - COEFICIENTE PARA AS EQUAÇÕES DE CALOR ESPECÍFICO DOS COMPOSTOS Al_2O_3 E NaCl .

Fonte : REF. 2.26

COMPOSTO	ESTADO FÍSICO	A	B	C	D	FAIXA DE VALIDADE (K)
Al_2O_3	S - α	27,43	3,06	- 8,47	-	298 - 1800
Al_2O_3	S - ϕ	25,48	4,25	- 6,82	-	298 - 1800
Al_2O_3	L	34,623	-	-	-	1600 - 3500
NaCl	S	10,98	3,90	-	-	298 - 1074
NaCl	L	18,586	- 1,800	-	-	1074 - 1500
NaCl	L	16,000	-	-	-	1500 - 1768

Nota 2.3 - Foi extrapolado o campo de validade da equação para o calor específico do $Al_2O_3-\alpha$.

2.3.4.5 - Cálculo da composição da liga em %at

Consideremos uma massa de 100 g da liga Nb-20%pesoTa.

Assim :

massa de Nb = 80 g e massa de Ta = 20 g

número de moles de Nb = $80 / 92.91$

número de moles de Nb = 0.86 moles

número de moles de Ta = $20 / 180.95$

número de moles de Ta = 0.11 moles

logo,

%atNb = $(0.86) / (0.86 + 0.11) \times 100 = 89$

%atTa = $(0.11) / (0.86 + 0.11) \times 100 = 11$

2.3.4.6 - Cálculo da variação de entalpia do sistema na produção de 10.18 kg da liga Nb-20%pesoTa a 2803 K, 1 atm.

Como calculado, $mNb_{liga} = 8.144$ kg e $mTa_{liga} = 2.036$ kg.

Convertendo as massas de Nb e de Ta em número de moles, teremos:

$$nNb = (mNb_{liga} \times 10^3) / MNb \quad [2.14]$$

$$nNb = (8.144 \times 10^3) / 92.91$$

$$nNb = 87.65 \text{ moles}$$

$$nTa = (mTa_{liga} \times 10^3) / MTa \quad [2.15]$$

$$nTa = (2.036 \times 10^3) / 180.95$$

$$nTa = 11.25 \text{ moles}$$

O número de moles de Al_2O_3 gerado será :

$$nAlum1 = ((mAlum1 + mAlum2)) \times 10^3 / MAl_2O_3 \quad [2.16]$$

$$nAlum1 = ((7.45 + 0.9559) \times 10^3) / 101.95$$

$$nAlum1 = 82.49 \text{ moles}$$

$$\Delta HS1 = (nNb \times \Delta H1 + nTa \times \Delta H2) + (nNb \times \Delta HNb + nTa \times \Delta HTa + nAlum1 \times \Delta HAl_2O_3) \quad [2.17]$$

$$\Delta HS1 = (87.65 \times (-106.2) + 11.25 \times (-89.42)) + (87.65 \times 24.2 +$$

$$+ 11.25 \times 17.3 + 82.42 \times 106.11)$$

$$\Delta H_{S1} = 747 \text{ kcal}$$

Nota 2.4 - A variação de entalpia de formação da liga Nb-20%pesoTa é igual a zero já que o Nb e o Ta formam uma solução ideal em toda a faixa de composição.

2.3.4.7 - Cálculo da energia específica

Definimos energia específica (2.21) como sendo a quantidade de calor liberada nas reações exotérmicas de redução por unidade de massa dos produtos gerados.

Supondo-se que a massa de nosso sistema permaneça inalterada durante toda a mudança de estado, podemos tomar o somatório das massas dos reagentes como a massa total dos produtos gerados.

logo,

$$Q_{p1} = n_{Nb} \times \Delta H_1 + n_{Ta} \times \Delta H_2 \quad [2.18]$$

$$Q_{p1} = 87.65 \times (-106.2) + 11.25 \times (-89.42)$$

$$Q_{p1} = -10314.4 \text{ kcal}$$

$$m_{reagi} = m_{Nb_2O_5} + m_{Ta_2O_5} + m_{Al1} + m_{Al2} \quad [2.19]$$

$$m_{reagi} = 11.65 + 2.486 + 3.941 + 0.50591$$

$$m_{reagi} = 18.58 \text{ kg}$$

$$k_1 = Q_{p1} / m_{reagi} \quad [2.20]$$

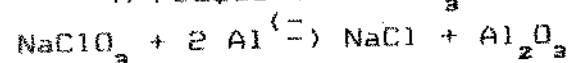
$$k_1 = (-1.031 \times 10^4 / 18.58)$$

$$k_1 = - 5.549 \times 10^2 \text{ cal/g}$$

2.3.4.8 - Adição de $NaClO_3$

Com o objetivo de atingir um valor negativo para a variação de entalpia do sistema, optamos pelo uso de $NaClO_3$ como agente térmico ("thermal booster").

A reação do $NaClO_3$ com o Al é a seguinte :



$$\Delta H_3 = (H_{Al_2O_3} + H_{NaCl}) - (H_{NaClO_3} + 2 \times H_{Al}) \quad [2.21]$$

Com os dados da tabela 2.2, tem-se :

$$\Delta H_3 = ((-400.4) + (-98.6)) - ((-85.73) + 2 \times 0)$$

$$\Delta H_3 = -413 \text{ kcal/mol de NaClO}_3$$

Calcularemos agora a quantidade de calor para aquecimento do NaCl. Este sal apresenta ponto de ebulição muito abaixo do ponto de fusão da liga e devido a isso suporemos para efeito de cálculo que todo NaCl evapora na reação. Com os dados das tabelas 2.2 e 2.4 podemos calcular :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{NaCl}} = & \left(\int_{298}^{1074} (10.98 + 3.90 \times 10^{-3} \times T) \times dT + \Delta H_{\text{FNaCl}} + \right. \\ & + \int_{1074}^{1500} (18.586 - 1.800 \times 10^{-3} \times T) \times dT + \\ & \left. + \int_{1500}^{1738} 16 \times dT + \Delta H_{\text{ENaCl}} \right) / 1000 \end{aligned} \quad [2.22]$$

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = (8520.48 + 2076.1104 + 6700 + 7917.64 - 986.87 + 3808 + 40700) / 1000$$

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = (68735.35) / 1000 \quad \rightarrow \quad \Delta H_{\text{NaCl}} = 68.74 \text{ kcal/mol}$$

Nota 2.5 - Não foi computado o possível aquecimento do NaCl acima do seu ponto de ebulição.

O calor para aquecer o Al_2O_3 de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm já foi calculado : $\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 106.11 \text{ kcal/mol de Al}_2\text{O}_3$.

Como para cada mol de NaClO_3 gera-se 1 mol de Al_2O_3 e 1 mol de NaCl, teremos :

$$S_{\text{NaClO}_3} = \Delta H_3 + \Delta H_{\text{NaCl}} + \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad [2.23]$$

$$S_{\text{NaClO}_3} = -413 + 68.74 + 106.11$$

$$S_{\text{NaClO}_3} = -238.15 \text{ kcal/mol de NaClO}_3 \text{ adicionado.}$$

2.3.4.9 - Uso de Al em excesso sobre o estequiométrico

Já discutimos anteriormente a necessidade do uso de quantidades de Al em excesso sobre a quantidade estequiométrica.

Calcularemos agora o calor necessário para aquecer um mol de Al em excesso de 298K , 1 atm até 2803K, 1 atm :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Alex}} &= \int_{298}^{933} (4.94 + 2.96 \times 10^{-5} \times T) \times dT + \Delta H_{\text{FA1}} + \\ &\quad + \int_{933}^{2803} 7.6 \times dT) / 1000 \quad [2.24] \\ \Delta H_{\text{Alex}} &= (3136.9 + 1156.89 + 2540 + 14212) / 1000 \\ \Delta H_{\text{Alex}} &= 21.0 \text{ kcal/ mol de Al} \end{aligned}$$

Nota 2.6 - Foi extrapolado o campo de validade da equação para o calor específico do Al líquido além do ponto de ebulição do mesmo.

2.3.5 - Balanço de energia para as condições experimentais objetivadas

Os cálculos desenvolvidos neste item foram codificados em linguagem Turbo Pascal e implantados em microcomputador. O fluxograma de cálculo é apresentado na figura 2.5. Utilizando este programa, fizemos simulações dos cálculos para chegar às quantidades de massa de Al em excesso e massa de NaClO_3 que nos satisfizessem. Isto permitiu-nos atingir valores de energia específica e saldo de energia compatíveis com os requeridos teoricamente, dentro das simplificações feitas. Calcularemos agora os valores de energia específica e saldo de energia acrescentando as massas de NaClO_3 e Al em excesso. Devemos lembrar que os valores de saldo de energia e energia específica calculados nos itens 2.3.4.6 e 2.3.4.7 não consideravam adição de Al em excesso e NaClO_3 .

$$\begin{aligned} m_{\text{NaClO}_3} &= 1.40 \text{ kg} \\ n_{\text{NaClO}_3} &= (m_{\text{NaClO}_3} \times 10^3) / M_{\text{NaClO}_3} \quad [2.25] \\ n_{\text{NaClO}_3} &= (1.40 \times 10^3) / 106.5 \\ n_{\text{NaClO}_3} &= 13.2 \text{ moles} \end{aligned}$$

A partir da reação do NaClO_3 com o Al, tem-se:

$$\begin{aligned} m_{\text{Al3}} &= ((2 \times M_{\text{Al}}) / (M_{\text{NaClO}_3})) \times m_{\text{NaClO}_3} \quad [2.26] \\ m_{\text{Al3}} &= ((2 \times 26.98) / (106.5)) \times 1.40 \end{aligned}$$

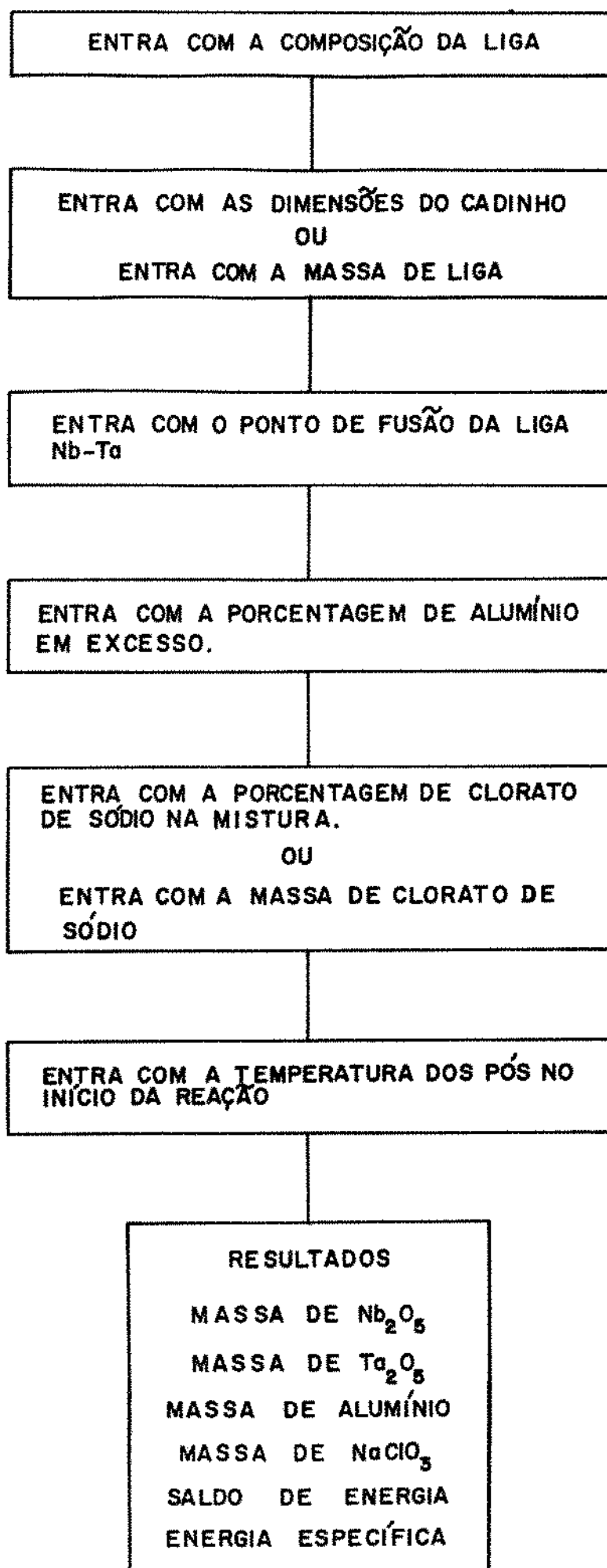


FIGURA 2.5 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROGRAMA DE COMPUTADOR DESENVOLVIDO.

$$mAl3 = 0.710 \text{ kg}$$

$$mNaCl = (MNaCl / MNaClO_3) \times mNaClO_3 \quad [2.27]$$

$$mNaCl = (58.45 / 106.50) \times 1.40$$

$$mNaCl = 0.768 \text{ kg}$$

$$nNaCl = (mNaCl \times 10^3) / MNaCl \quad [2.28]$$

$$nNaCl = (0.768 \times 10^3) / 58.45$$

$$nNaCl = 13.1 \text{ moles}$$

$$mAlum3 = (MNaClO_3 / MAI_2O_3) \times mNaClO_3 \quad [2.29]$$

$$mAlum3 = (106.5 / 101.95) \times 1.40$$

$$mAlum3 = 1.46 \text{ kg}$$

Com base no que foi discutido no item 2.2.2.1 decidimos usar 4% de excesso de Al sobre a quantidade estequiométrica, logo :

$$mAlex = 4 / 100 \times (mAl1 + mAl2 + mAl3) \quad [2.30]$$

$$mAlex = 0.04 \times (3.941 + 0.5059 + 0.710)$$

$$mAlex = 0.206 \text{ kg}$$

$$nAlex = (mAlex \times 10^3) / MAI \quad [2.31]$$

$$nAlex = (0.206 \times 10^3) / 26.98$$

$$nAlex = 7.64 \text{ moles}$$

Temos agora todas as massas das matérias-primas que fizeram parte das reações. Podemos calcular agora o valor da energia específica e o saldo de energia nas novas condições (adições de $NaClO_3$ e Al em excesso).

$$nAlum2 = ((mAlum1 + mAlum2 + mAlum3) \times 10^3) / MAI_2O_3 \quad [2.32]$$

$$nAlum2 = ((7.447 + 0.9559 + 1.46) \times 10^3) / 101.95$$

$$nAlum2 = 96.7 \text{ moles}$$

Assim,

O saldo de energia será :

$$\begin{aligned} \Delta HS2 = & (nNb \times \Delta H1 + nTa \times \Delta H2 + nNaClO_3 \times \Delta H3) + (nNb \times \Delta HNb + \\ & + nTa \times \Delta HTa + nNaCl \times \Delta HNaCl + nAlum2 \times \Delta HAl_2O_3 + \\ & + nAlex \times \Delta HAlex) \end{aligned} \quad [2.33]$$

$$\begin{aligned} \Delta HS2 = & (87.65 \times (-106.2) + 11.25 \times (-89.41) + 13.15 \times (-413.0)) + \\ & + (87.65 \times 24.2 + 11.25 \times 17.3 + 13.1 \times 68.74 + \\ & + 96.7 \times 106.11 + 7.64 \times 21.0) \end{aligned} \quad [2.34]$$

$$\Delta HS2 = -2.11 \times 10^3 \text{ kcal}$$

É importante salientar que um saldo de energia igual a zero equivale a dizer que podemos obter os produtos (liga e escória) no estado líquido na temperatura de fusão da liga (Nb-20%peso1a) em condições adiabáticas. Assim sendo, é necessário uma quantidade de calor adicional para compensar as perdas de calor por irradiação, convecção e condução que estarão ocorrendo desde o início das reações até a completa separação metal-escória.

A energia específica nas novas condições será :

$$Q_{p2} = n_{Nb} \times \Delta H_1 + n_{Ta} \times \Delta H_2 + n_{NaClO_3} \times \Delta H_3 \quad [2.35]$$

$$Q_{p2} = 87.65 \times (-106.2) + 11.25 \times (-89.42) + 13.2 \times (-413)$$

$$Q_{p2} = - 1.58 \times 10^4 \text{ kcal}$$

$$m_{reag2} = m_{reag1} + m_{NaClO_3} + m_{Al3} + m_{Alex} \quad [2.36]$$

$$m_{reag2} = 18.58 + 1.40 + 0.710 + 0.206$$

$$m_{reag2} = 20.9 \text{ kg}$$

$$k_2 = Q_{p2} / m_{reag2} \quad [2.37]$$

$$k_2 = (- 1.58 \times 10^4) / 20.9$$

$$k_2 = - 7.56 \times 10^2 \text{ cal/g}$$

Este valor de saldo de energia satisfaz os requisitos discutidos anteriormente.

2.4 - Desenvolvimento Experimental

2.4.1 - Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas nas reações aluminotérmicas foram : Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al e NaClO_3 .

O Nb_2O_5 foi proveniente da CBMM, obtido a partir do minério de pirocloro (2.27).

O Ta_2O_5 foi proveniente do CEMAR, obtido a partir de minérios brasileiros de tantalita-columbita, através de um processo de separação líquido-líquido (2.28).

O pó de Al, cuja especificação é pó tipo 101, foi fornecido pela ALCOA S.A.

O NaClO_3 foi fornecido pela Agrochimie (SP), distribuidora do produto.

As especificações químicas dos produtos são dadas nas tabelas de 2.5 a 2.7. Os teores de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 contidos no óxido de Ta foram analisados pela técnica de cromatografia de troca iônica seguida de gravimetria, no laboratório de Controle de Qualidade da FTI-CEMAR. As composições do Nb_2O_5 , NaClO_3 e Al são as dadas pelos fornecedores.

Na figura 2.6 é mostrado em gráfico de barras o resultado da análise granulométrica do Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , e Al usados na confecção dos eletrodos I, II, III e IV. A granulometria do NaClO_3 conforme fornecida pelo revendedor foi : máximo de 5% retidos na malha de 40 mesh e de 80% a 90% retidos na malha de 145 mesh. O material retido em cada peneira foi pesado em uma balança com uma precisão de 1×10^{-3} g. A única matéria-prima moída foi o Nb_2O_5 . Este óxido foi moído em um moinho fabricado pelo CEMAR, feito de aço carbono comum e revestido internamente com chapas de Al calandradas no seu corpo e discos de Al nas extremidades. Os corpos moedores foram tubos de Al de dimensões : ϕ ext 63 mm x ϕ int 50 mm x comp 820 mm, dentro dos quais colocamos barras de aço carbono comum de dimensões : ϕ 50 mm x comp 800 mm. As extremidades dos tubos foram fechadas com discos de Al. Foram usadas 04 barras para moer aproximadamente 20 kg de Nb_2O_5 por 12h, a uma velocidade de 19 rpm. O Ta_2O_5 foi apenas peneirado manualmente em uma peneira de abertura 13 mesh. O NaClO_3 foi

TABELA 2.5 - ANÁLISE QUÍMICA DOS PENTÓXIDOS DE NIÓBIO E TÂNTALO (em peso)

	PENTÓXIDO DE NIÓBIO	PENTÓXIDO DE TÂNTALO
Nb_2O_5	99,0 %	5,43 %
Ta	2000 ppm	93,64 % (Ta_2O_5)
Fe	800 ppm	153 ppm
Si	800 ppm	283 ppm
Ti	500 ppm	

TABELA 2.6 - ANÁLISE QUÍMICA DO CLORATO DE SÓDIO. (em peso)

Bromatos	máximo	0,20 %
Cloretos em NaCl	máximo	0,20 %
Insolúveis	máximo	0,01 %
Umidade	máximo	3,00 %
Sulfatos	Isento	
Clorato de Potássio	máximo	2,00 %
Clorato de Sódio	mínimo	95,00 %

TABELA 2.7 - ANÁLISE QUÍMICA DO ALUMÍNIO. (em peso)

Al	99,80		
Si	0,04	-	0,06
Fe	0,10	-	0,12
OUTROS	0,01	-	0,05

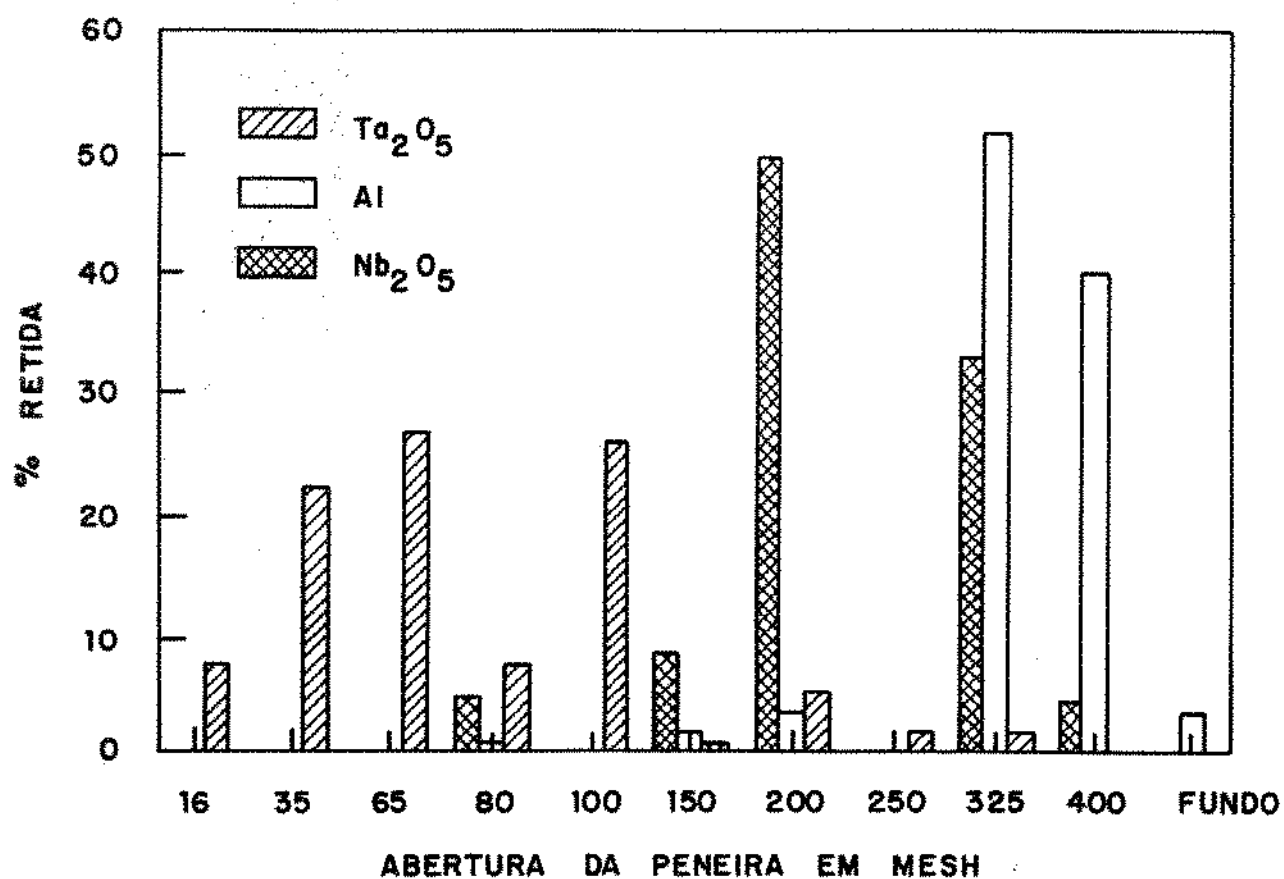


FIGURA 2.6-DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS PÓS DE Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e Al.

mantido em um forno de secagem a uma temperatura de 200°C , até o momento de ser utilizado na reação. Após a secagem o NaClO_3 foi apenas peneirado numa peneira de abertura 13 mesh. O Al foi utilizado como no estado de entrega.

2.4.2 - Fornos aluminotérmicos, preparação do refratário

A figura 2.7 mostra em vista lateral o forno aluminotérmico utilizado na obtenção dos eletrodos I, II e III. A figura 2.8 mostra o forno aluminotérmico com campânula utilizado na produção do eletrodo IV.

As placas e o cadinho foram refratários a base de Al_2O_3 , proveniente da escória gerada no processo de redução aluminotérmica do Nb_2O_5 . A sequência de preparação foi a seguinte: a escória gerada na redução aluminotérmica juntamente com aquela proveniente da limpeza dos eletrodos foram colocadas em um moinho para escória de fabricação do CEMAR, cujo revestimento interno é de aço carbono comum e os elementos moedores são barras de aço carbono comum, sendo usado um total de 4(quatro) barras de dimensões : ϕ 50 mm x comp 800 mm, para moer aproximadamente 20 kg de material a cada 4 h. Após moído, o pó de Al_2O_3 foi misturado com H_3PO_4 e água na proporção de 4 l de água : 1 l H_3PO_4 : 120 kg de Al_2O_3 . A mistura assim formada após homogeneizada foi socada manualmente dentro de moldes para confecção das placas. O cadinho foi confeccionado dentro de uma caixa de aço carbono comum, onde a argamassa refratária foi socada manualmente entre as paredes da caixa e as faces de um modelo posicionado no centro da caixa. Para a produção dos eletrodos I, II e III foram usados cadinhos de dimensões 50 x 50 x 400 (mm) e para a produção do eletrodo IV foi usado um cadinho de dimensões 1000 x 105 x 105 (mm). Uma outra diferença do eletrodo IV em relação aos três primeiros eletrodos foi a colocação de um pino de Nb numa das extremidades do cadinho. Isto foi feito para podermos alimentar o eletrodo IV verticalmente na sua primeira fusão no FFE.

A etapa seguinte foi a secagem das placas e do cadinho. As placas foram mantidas em 400°C por 5 h e os cadinhos a 200°C por 4 h. Após secagem as placas e os cadinhos foram retirados do forno e deixados ao ar até o completo resfriamento.

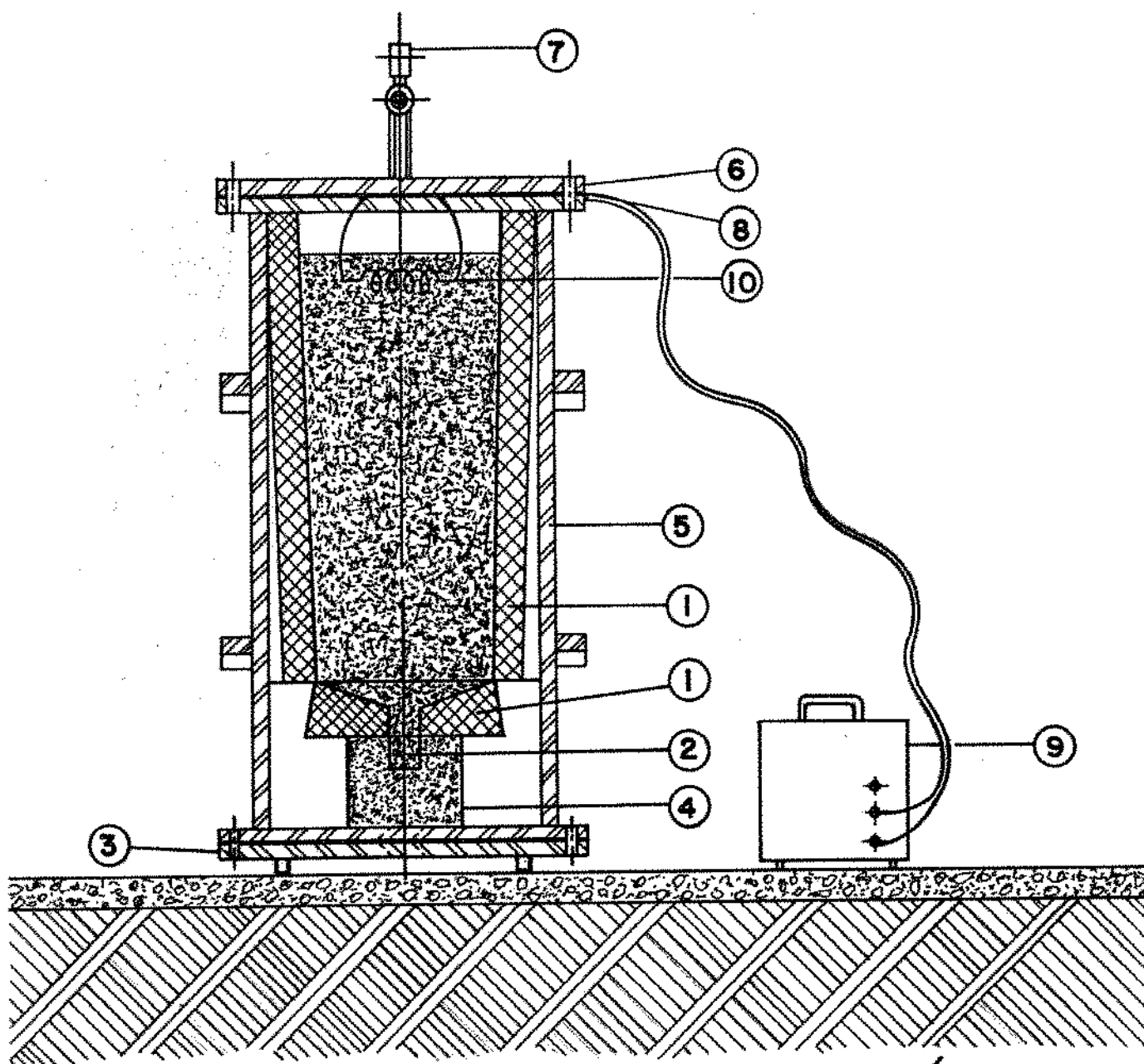


FIGURA 2.7- VISTA LATERAL EM CORTE DO FORNO ALUMINOTÉRMICO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DOS ELETRODOS I, II E III, MOSTRANDO A CARGA DE PÓS NO SEU INTERIOR E O SISTEMA ELÉTRICO PARA IGNIÇÃO DA CARGA.

LEGENDA :

1- PLACAS REFRAATÁRIAS
2- CADINHO
3-BASE-CHAPA DE AÇO CARBONO
4-CAIXA DE AÇO

5-LATERAL DO FORNO-CHAPA DE AÇO CARBONO
6-TAMPA DO FORNO-CHAPA DE AÇO CARBONO
7-MANÔMETRO
8-FITA DE CIMENTO AMIANTO
9-GERADOR DE CORRENTE CONTÍNUA
10-RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE NÍOBIO

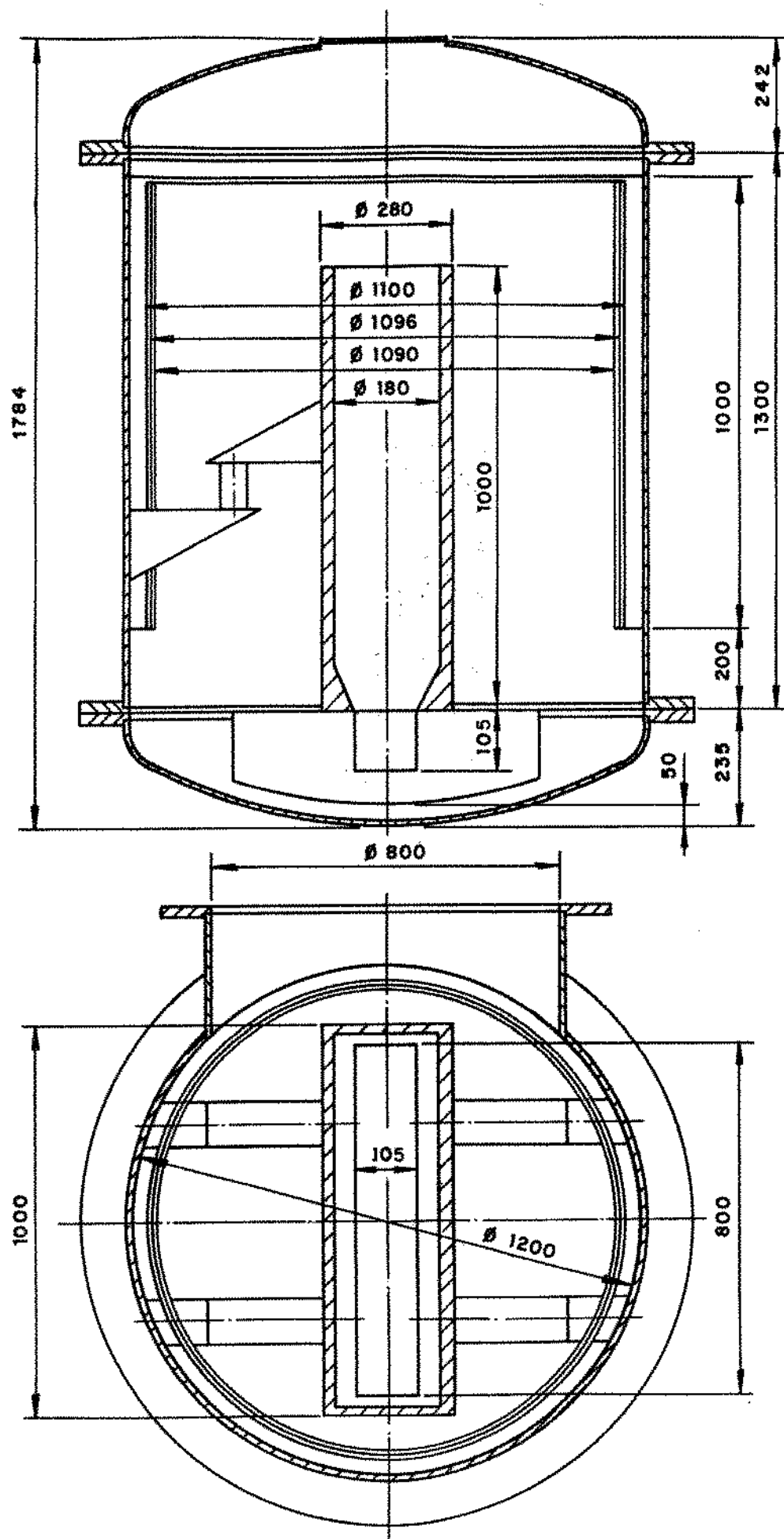


FIGURA 2.8-ESQUEMA DO FORNO DE ALUMINOTERMIA UTILIZADO NA OBTENÇÃO DO ELETRODO IV

Para cada reação é necessário a confecção de um novo cadinho, já as placas resistem por cerca de 6 reações. Este número está diretamente relacionado com danos devido ao manuseio do forno para a retirada do eletrodo, choques térmicos e alterações estruturais devido às altas temperaturas às quais ficam submetidas durante as reações.

O forno da figura 2.7 foi fechado na sua parte superior para evitar o lançamento de "poeira" para o meio ambiente e também para diminuir as perdas térmicas do sistema. O forno da figura 2.8 foi fechado com campânula pelos mesmos motivos anteriores e principalmente pelo fato da reação para produção do eletrodo IV ter sido realizada em atmosfera parcialmente inerte (argônio/ar), o que implicava na necessidade de se fazer vácuo no sistema.

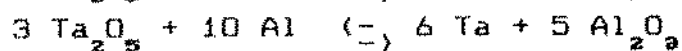
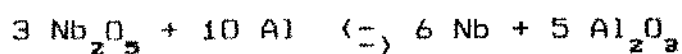
2.4.3 - Preparação da carga para as reações

Após calcularmos as cargas para as reações (item 2.3) efetuamos a pesagem dos reagentes (pós de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al e $NaClO_4$). Cada material foi pesado separadamente em uma balança com capacidade para 100 kg de material e precisão de 50 g. Os materiais foram em seguida misturados em um misturador duplo cone confeccionado com chapas de aço inox, com capacidade para 60-90kg de material. O tempo de mistura foi mantido em 20 minutos para todos os eletrodos. No caso do eletrodo IV a carga de pós teve que ser dividida em duas para a operação de mistura devido às limitações de carga do misturador. A mistura de pós foi então levada para o forno e colocada em seu interior de uma forma lenta, para evitar a geração de muita "poeira". É importante lembrar que entre a etapa de pesagem do material e sua colocação no interior do forno, sempre estamos sujeitos a perdas devido ao manuseio (transferência para o misturador, retirada do misturador, colocação dentro do forno).

2.4.4 - Ignição da carga, desmonte, limpeza dos eletrodos

Na obtenção de todos os eletrodos as reações foram iniciadas através do aquecimento de uma resistência elétrica confeccionada com cavacos de Nb e colocada na superfície da carga. Na figura 2.7

é mostrado o esquema elétrico para dar ignição na carga para produção dos eletrodos I, II e III. O calor gerado na região em torno da resistência faz com que as reações :



ocorram rapidamente e devido às suas altas exotermicidades a frente de reação caminha em todas as direções da mistura.

As reações acima possuem uma variação de energia livre padrão negativa ($\Delta G^{T=298K} < 0$), mas as suas cinéticas são extremamente lentas na temperatura de 298 K, de tal forma que o aquecimento local da carga é fundamental para que as reações desencadeem em alta velocidade. Através da observação de experimentos em aluminotermia a céu aberto ficou evidenciado, para o caso da redução aluminotérmica do Nb_2O_5 , que as reações ocorrem rapidamente usando este procedimento.

Nota 2.7 - Na produção de um eletrodo de 43 kg de Nb, o tempo total entre a reação da mistura de pós e a separação metal-escória fica em torno de 60 s.

No caso da produção dos eletrodos I e III, após 2 minutos (contados a partir do início da reação) a válvula do forno foi aberta, para evitar que o eletrodo aprisionasse uma maior quantidade de gases. Este procedimento não foi feito para o eletrodo II, o que aparentemente provocou sua fratura quando foi manuseado para retirada de amostras para análise metalográfica e análise de gases (O_2, N_2). A pressão máxima no interior do forno durante as reações foi de 3 bar.

No caso do eletrodo IV, a parte superior do forno (onde ficam localizadas as placas) foi erguida após 2 min, tempo este estimado para que as reações e a separação metal-escória ocorressem. Ao se fazer isto, a escória ainda líquida que sobrenadava a liga escoou para uma região localizada em torno do cadinho (figura 2.8). Isto teve por finalidade facilitar o processo de retirada do eletrodo do molde, aumentar a vida útil das placas do forno e produzir uma

escória com uma estrutura que facilite sua moagem posterior (2.29).

Em todas as reações os produtos, escória e liga, foram mantidos no interior do forno por 12 h até o completo resfriamento para diminuir a possibilidade de uma maior oxidação da liga. A etapa final de obtenção dos eletrodos consistiu na remoção da escória que ficava aderida na sua superfície superior (interface metal-escória). Sua retirada foi feita através do uso de um martetele pneumático com ponta de aço.

2.4.5 - Dados coletados

Para todos os eletrodos foram realizados:

- a) balanço de massa;
- b) cálculo de índices do processo (recuperação metálica, rendimento em Al);
- c) análise química quantitativa de Nb, Ta, Al, Fe, O e N;

Obtivemos do eletrodo I um difratograma de raios X, micrografias por microscopia ótica e eletrônica.

2.4.5.1 - Preparação das amostras

Devido a alta dureza dos eletrodos aluminotérmicos, foi impossível cortá-los com serra mecânica de aço. No caso dos eletrodos I e II, fizemos furos com broca de 6 mm numa das extremidades inferiores dos eletrodos, para que em seguida pudéssemos obter amostras de aproximadamente 15 mm de diâmetro através do fraturamento daquela região dos eletrodos. Estas amostras foram utilizadas nas análises químicas de gases (O total e N) dos dois eletrodos e análise metalográfica do eletrodo I. Os teores de Nb, Ta, Al (solúvel e insolúvel), Fe e resíduo insolúvel dos eletrodos I e II foram analisados a partir dos cavacos. Para o eletrodo III todas as análises químicas foram feitas a partir dos cavacos, pois havia a preocupação de não fraturar o eletrodo ao se tentar obter amostras, o que já havia ocorrido com o eletrodo II.

No caso do eletrodo IV utilizamos como amostra uma porção de liga que não passou para o eletrodo durante a reação. Esta amostra foi utilizada para todas as análises químicas.

Para obtenção de um difratograma de raios X, foi coletada uma amostra do eletrodo I com uma das faces medindo 20 x 35mm, da mesma região de onde se retirou material para análise química e metalográfica. Para conseguirmos uma superfície plana, embutimos a amostra a frio em resina e em seguida procedemos o lixamento da superfície na seguinte sequência de lixas : 320, 400 e 600 μm .

Para a preparação da superfície das amostras para análise metalográfica (microscopia óptica e microscopia eletrônica) fizemos o embutimento da amostra em resina a quente (temperatura máxima atingida de 80°C) e lixamos a superfície na sequência de lixas 320, 400 e 600 μm . O polimento da superfície foi feito inicialmente com pó de Al_2O_3 de granulometria 1 μm e terminado com pasta de diamante na seguinte sequência de granulometrias : 1 e 1/4 μm . Para revelação da microestrutura utilizamos como reagente de ataque uma solução constituída de 10 ml HF, 5 ml HNO_3 e 85 ml de H_2O .

2.4.5.2 - Métodos de análise

Na realização da análise química quantitativa utilizou-se as seguintes técnicas: Nb foi analisado por cromatografia de troca iônica seguida de gravimetria; Ta foi analisado por cromatografia de troca iônica seguida de gravimetria e por espectrometria de emissão atômica com ICP; Fe e Al total foram analisados por espectrometria de emissão atômica com ICP, em um espectrofotômetro de plasma acoplado indutivamente de marca ARL (USA), modelo 3410 ; o O insolúvel e o Al insolúvel foram calculados através da massa de resíduo insolúvel que precipitou na abertura da amostra com solução ácida; o O total e o N foram analisados pela técnica de gás de arraste (2.30), em um aparelho LECO TC-136.

Nota 2.8 - Considerou-se que o resíduo insolúvel era constituído essencialmente de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (2.10).

Na determinação da dureza do produto aluminotérmico usamos a amostra utilizada para análise por difração de raios X. A máquina de dureza utilizada foi da REICHERTER, Briviskop BVR 187.5. Utilizamos a escala Vickers com carga de 10 kg.

O equipamento de raios X utilizado foi da Rich. Seifert & Co, com microcomputador acoplado.

Na obtenção das micrografias ópticas foi utilizado um banco metalográfico NEOPHOT 32 da ZEISS. As análises com microsonda e as micrografias eletrônicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura marca Cambridge, modelo Stereoscan S4-10, com sistema de microanálises por energia dispersiva, marca Linke, modelo System.

O programa de computador desenvolvido para os cálculos das cargas usadas nas reações aluminotérmicas foi implementado em linguagem Turbo Pascal em um microcomputador Mf 386 da Microtec.

2.5 - Resultados e discussão

2.5.1 - Eletrodos obtidos, balanço de massa, análise química, análise microestrutural

Os eletrodos obtidos apresentaram-se bem separados da escória e suas dimensões ficaram próximas das dimensões do cadinho.

A figura 2.9 mostra os eletrodos I, II e III após suas limpezas. A superfície superior dos eletrodos (região da interface metal-escória) apresentou um rechupe onde pode ser observada ainda uma camada de alumina, de coloração mais clara que aquelas das superfícies laterais e inferior. Em geral os eletrodos apresentam uma grande quantidade de gases aprisionados durante o processo de solidificação, isto pôde ser observado nas seções de fratura do eletrodo II e está representado na figura 2.10.

A figura 2.11 mostra o eletrodo IV obtido, onde pode ser notado o pino de Nb em uma de suas extremidades.

Na tabela 2.8 são dadas as massas dos reagentes utilizados (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al e NaClO_3) e dos produtos obtidos (escória e liga) na produção dos eletrodos I, II, III e IV. Na tabela 2.8, Nb_2O_5 representa o óxido de Nb e Ta_2O_5 representa o óxido de Ta e não as quantidades de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 contidas nos óxidos de Nb e Ta respectivamente. Os eletrodos I, II e III obtidos a partir de cargas iguais foram utilizados para a produção de um lingote no forno de feixe eletrônico. Objetivamos também a produção de um lingote a partir do eletrodo IV. Isto deve permitir a obtenção de um lingote com maior homogeneidade do que o primeiro e também observar a influência da escala de reação na recuperação metálica. As massas dos eletrodos I, II e III obtidos foram praticamente as mesmas, evidenciando a reprodutibilidade do processo. Na última coluna da tabela 2.8 incluímos uma variável chamada diferença, que pode ser calculada a partir da seguinte expressão :

$$\text{Diferença} = \sum \text{MP} - \sum \text{MR} \quad [2.38]$$

onde :

$\sum \text{MP}$ = somatório das massas dos produtos (liga e escória)

$\sum \text{MR}$ = somatório das massas dos reagentes (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al e

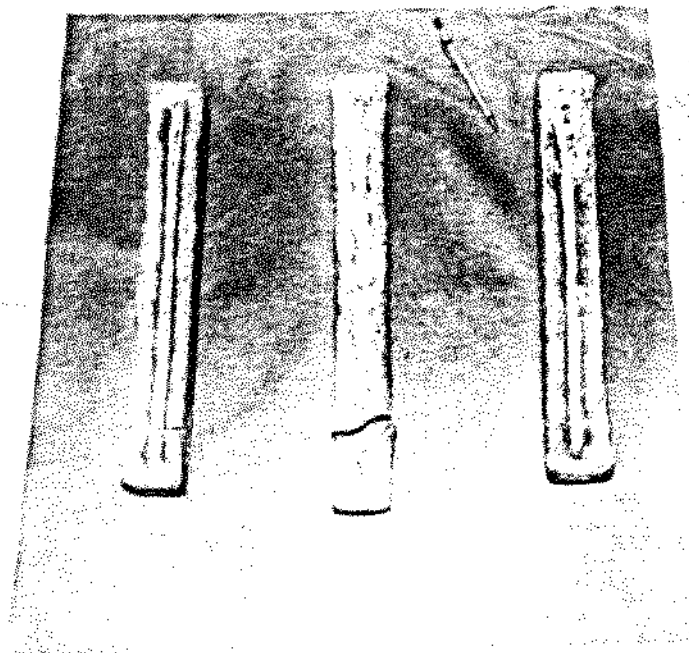
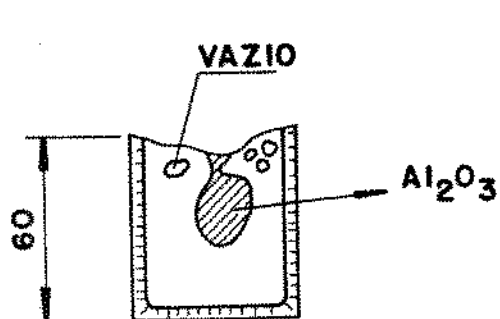
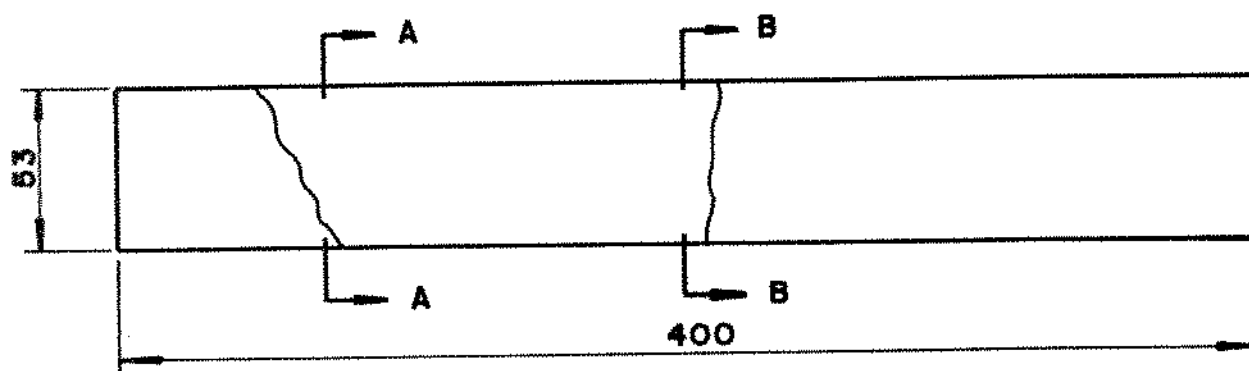
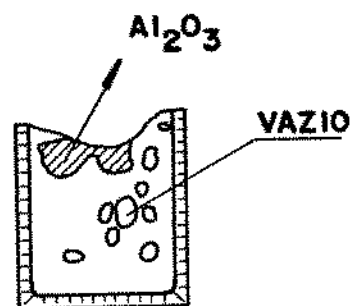


FIGURA 2.9 - ELETRODOS I, II, III .



CORTE "AA"



CORTE "BB"

FIGURA 2.10 - ASPECTOS DA FRATURA EM DUAS SEÇÕES DO ELETRODO II



FIGURA 2.11 - ELETRODO IV

TABELA 2.8 - MASSAS DOS REAGENTES E PRODUTOS ENVOLVIDOS NAS REAÇÕES ALUMINOTÉRMICAS.

AMOSTRA	REAGENTES (kg)				PRODUTOS (kg)		DIFERENÇA (kg)
	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	NaClO ₃	Al	LIGA	ESCÓRIA	
ELETRODO I	11,65	2,50	1,40	5,40	9,80	8,70	- 2,45
ELETRODO II	11,65	2,50	1,40	5,40	9,75	11,00	- 0,20
ELETRODO III	11,65	2,50	1,40	5,40	9,70	10,20	- 1,05
ELETRODO IV	127,00	30,80	10,00	57,00	110,25	141,50	+ 26,95

NaClO_3)

Verifica-se que no caso dos eletrodos I, II e III esta variável foi negativa. Estes valores podem ser explicados considerando-se os seguintes fatos :

- a) as massas dos reagentes correspondem às massas medidas imediatamente após a pesagem, massas estas que são alteradas pelo manuseio até a colocação da mistura de pós no interior do forno aluminotérmico;
- b) a evolução do ar aquecido no início das reações coloca uma determinada quantidade de partículas finas em suspensão que acabam por não reagir;
- c) durante a retirada do eletrodo do cadinho o cadinho se quebra e pode haver incorporação de partes deste à escória gerada;
- d) a escória gerada na limpeza do eletrodo não foi computada;
- e) pode ocorrer a volatilização de substâncias que acabam por não se incorporar à escória ou a liga (ex. NaCl);

Para o caso do eletrodo IV a variável diferença é positiva. Ocorre que na produção do eletrodo IV a parte superior do forno aluminotérmico foi erguida após a reação e a escória gerada correu para uma região em torno do forno aluminotérmico que foi inicialmente recoberta com Al_2O_3 para sua proteção. As regiões de contato entre as placas também foram remendadas com Al_2O_3 . Assim, ao final da reação foi difícil separar a massa de escória realmente gerada na reação.

A partir das massas dos eletrodos obtidos nas reações e da análise química dos eletrodos (tabela 2.9) podemos calcular os valores de recuperação metálica e rendimento em Al na produção dos eletrodos.

A recuperação de Nb pode ser calculada a partir das seguintes expressões :

$$\text{ReNb} = \frac{\% \text{NbEl} \times \text{MEI}}{(\text{mNbOXNb} + \text{mNbOXTa})} \quad [2.39]$$

$$\text{mNbOXNb} = \frac{2 \times \text{MNb}}{\text{MNb}_2\text{O}_5} \times \text{mOXNb} \times \frac{\% \text{Nb}_2\text{O}_5 \text{OXNb}}{100} \quad [2.40]$$

TABELA 2.9 - ANÁLISE QUÍMICA DOS ELETRODOS ALUMINO-TÉRMICOS OBTIDOS.

(% peso, ppm - peso)

AMOSTRA	% Peso Nb	% Peso Ta	% Peso Al Total	% Peso Al Insol.	ppm-p Oxig. Tot.	ppm-p Oxig. Ins.	ppm-p Nitrog.	ppm-p Ferro	Σ % Elemen.
ELETRODO I	78,2	16,70	2,92	0,82	7.020	7.294	563	2.700	98,3
ELETRODO II	77,8	18,45	2,83	0,80	8.682	7.153	608	3.566	100,6
ELETRODO III	77,7	19,68	3,53	0,72	7.006	6.400	589	4.382	102,4
ELETRODO IV	74,6	18,80	1,38	1,27	7.073	11.341	281	7.000	96,2

TABELA 2.10 - VALORES DE RECUPERAÇÃO METÁLICA E RENDIMENTO EM ALUMÍNIO OBTIDOS NAS REAÇÕES ALUMINOTÉRMICAS.

MATERIAL	Recuperação(%)		Rendimento em Al (%)
	Nb	Ta	
ELETRODO I	94	85	88
ELETRODO II	93	94	88
ELETRODO III	92	101	88
ELETRODO IV	92	88	87

TABELA 2.11 - ANÁLISE QUÍMICA DOS ELETRODOS ALUMINO-TÉRMICOS OBTIDOS.

(% Atômica)

AMOSTRA	% Atôm. Nb	% Atôm. Ta	% Atôm. Al Total	% Atôm. Oxig Total	% Atôm. Nitrog.	% Atôm. Ferro	% Atôm. Silício
ELETRODO I	78,3	8,59	7,90	4,09	0,374	0,450	0,265
ELETRODO II	74,9	9,12	9,38	4,85	0,388	0,571	0,823
ELETRODO III	73,1	9,51	11,44	3,83	0,368	0,686	1,049
ELETRODO IV	79,0	10,22	5,03	4,35	0,197	1,230	—

$$mNbOXTa = \frac{2 \times MNb}{MNb_2O_5} \times mOXTa \times \frac{\%Nb_2O_5OXTa}{100} \quad [2.41]$$

onde :

ReNb = recuperação de Nb (%)

%NbEl = %peso de Nb no eletrodo

MEl = massa do eletrodo (kg)

mNbOXNb = massa de Nb contida na massa de óxido de Nb adicionada (kg)

mNbOXTa = massa de Nb contida na massa de óxido de Ta adicionada (kg)

MNb = peso atômico do Nb

MNb_2O_5 = peso molecular do Nb_2O_5

% Nb_2O_5 OXNb = %peso de Nb_2O_5 no óxido de Nb

mOXNb = massa de óxido de Nb adicionado (kg)

mOXTa = massa de óxido de Ta adicionada (kg)

% Nb_2O_5 OXTa = %peso de Nb_2O_5 no óxido de Ta

A recuperação de Ta pode ser calculada a partir das seguintes expressões :

$$ReTa = \frac{\%TaEl \times MEl}{mTaOXTa} \quad [2.42]$$

$$mTaOXTa = \frac{2 \times MTa}{MTa_2O_5} \times mOXTa \times \frac{\%Ta_2O_5OXTa}{100} \quad [2.43]$$

onde :

ReTa = recuperação de Ta (%)

%TaEl = %peso de Ta no eletrodo

MEl = massa do eletrodo (kg)

mTaOXTa = massa de Ta contida na massa de óxido de Ta adicionada (kg)

MTa = peso atômico do Ta

MTa_2O_5 = peso molecular do Ta_2O_5

% Ta_2O_5 OXTa = %peso de Ta_2O_5 no óxido de Ta

mOXTa = massa de óxido de Ta adicionada (kg)

Nota 2.9 : Como pode ser observado, foi considerado o Nb contido

no óxido de Ta. Não foi considerado o Ta contido no óxido de Nb, devido à sua pequena quantidade (tabela 2.5).

A tabela 2.10 mostra os valores de recuperação metálica obtidos na produção dos eletrodos I, II, III e IV.

Para uma análise rigorosa dos resultados de recuperação metálica nos deparamos com as seguintes questões:

a) os eletrodos obtidos não são homogêneos, de forma que a amostra retirada para análise química pode não ser representativa;

b) as análises químicas dos eletrodos apresentam certas dificuldades. O somatório dos teores dos elementos (tabela 2.9) difere bastante entre os eletrodos o que está associado aos erros na determinação quantitativa dos elementos (principalmente Nb, Ta e Al) o que implica em erros na determinação da recuperação. Foi tentado através da confecção de padrões constituídos de Nb, Ta e Al na proporção aproximada dos valores obtidos na liga, se determinar em qual elemento estava embutido o maior erro mas não conseguimos resultados satisfatórios.

O valor maior de recuperação de Ta para o eletrodo III está relacionado aos erros cometidos na análise química da amostra retirada do eletrodo III que indicou um teor de Ta bem acima dos obtidos para os demais eletrodos.

Pode-se observar que as recuperações de Nb atingiram os melhores valores obtidos na redução aluminotérmica do Nb_2O_5 para obtenção de Nb (item 2.2.1). Isto está associado ao fato da liga ser rica em Nb (89 mol% Nb). É difícil comparar as nossas recuperações de Ta com os resultados obtidos na obtenção de Ta pela mesma rota. Os resultados contidos na tabela 2.10 indicam que não houve aumento de recuperação metálica com o aumento da escala de reação.

Para atingir a liga desejada ao final do processo de fusão e refino no FFE temos que considerar as recuperações de Nb e Ta na etapa aluminotérmica e os valores de recuperação na etapa de fusão e refino. A partir destes resultados iniciais não podemos concluir se a recuperação de Ta na etapa aluminotérmica é maior ou menor que a de Nb, conforme tabela 2.10.

A partir dos valores obtidos de análise química dos eletrodos (tabela 2.9) podemos dizer que na etapa aluminotérmica o teor de Ta obtido na liga aproximou-se bastante do pretendido, ou seja,

20% em peso. é importante lembrar que as massas de reagentes utilizadas na produção dos eletrodos I, II e III foram baseadas nos cálculos do item 2.3 onde se supôs que as substâncias eram puras. Caso as recuperações de Nb e Ta fossem 100% e os eletrodos contivessem apenas Nb e Ta os eletrodos teriam um teor de Ta inferior a 20% peso, pois o óxido de Ta contém 93.64% em Ta_2O_5 e 5.43 % em Nb_2O_5 o que tende a diluir o teor de Ta na liga. O óxido de Nb contém 99 % de Nb_2O_5 (tabela 2.5). A partir disso, resolvemos produzir o eletrodo IV com uma proporção de óxido de Ta para óxido de Nb na carga, ligeiramente maior que aquela usada na produção dos eletrodos I, II e III.

Se no processo de fusão e refino todos os outros elementos além de Nb e Ta fossem retirados e não houvesse perdas de Nb e Ta, nós teríamos os seguintes teores de Nb e Ta nos lingotes, considerando os dados da tabela 2.9 :

-porção do lingote I obtida a partir do eletrodo I :

%peso Nb = 82.4% e %peso Ta = 17.6%;

-porção do lingote I obtida a partir do eletrodo II :

%peso Nb = 80.8% e %peso Ta = 19.2%;

-porção do lingote I obtida a partir do eletrodo III :

%peso Nb = 79.8% e %peso Ta = 20.2%

-lingote obtido do eletrodo IV :

%peso Nb = 79.9% e %peso Ta = 20.1%

O rendimento de Al pode ser calculado através da seguinte expressão :

$$\text{RendAl} = \frac{m_{AlNbTa}}{m_{Alcar}} \times 100 \quad [1.44]$$

$$m_{AlNbTa} = \frac{10 \times MA1}{6 \times MNb} \times \frac{\%NbE1}{100} \times ME1 + \frac{10 \times MA1}{6 \times MTa} \times \frac{\%TaE1}{100} \times ME1 \quad [1.45]$$

onde:

RendAl = rendimento de Al (%)

m_{AlNbTa} = massa de Al estequiométrica necessária para produzir a quantidade de Nb e Ta obtida na liga (kg)

m_{Alcar} = massa de Al carregada na mistura (kg)

%NbE1 = % peso de Nb no eletrodo

$\%TaEl$ = % peso de Ta no eletrodo

MEl = massa do eletrodo (kg)

MAI = peso atômico do Al

MNb = peso atômico do Nb

MTa = peso atômico do Ta

A tabela 2.10 mostra os valores de rendimento de Al obtidos na produção dos quatro eletrodos, através da aplicação da expressão acima. Como pode ser observado, foram obtidos valores bastante próximos para os quatro eletrodos.

Nota 2.10 : O valor da variável massa de Al carregada não considerou a massa de Al estequiométrica para a reação com o $NaClO_3$.

A tabela 2.9 mostra que os teores de O e N dos eletrodos I, II e III se situam próximos dos valores obtidos na obtenção de Nb por redução aluminotérmica do Nb_2O_5 em reações realizadas a céu aberto (2.31). Pode-se observar também na tabela 2.9 que o teor de N do eletrodo IV é inferior ao teor de N dos eletrodos I, II e III. Considerando-se que a principal fonte de N está localizada na atmosfera gasosa que envolve a mistura de pós, este resultado é explicado pelo fato da reação para obtenção do eletrodo IV ter sido realizada em uma atmosfera com pressão parcial de N_2 menor que aquela da obtenção dos eletrodos I, II e III. Os teores de N em torno de 600 ppm-p, obtidos nas reações realizadas ao ar indicam que a quantidade de N absorvida pela liga durante a reação é pequena, tendo em vista a temperatura atingida, a pressão parcial de N_2 no forno e às características dos sistemas Nb-N e Ta-N (2.32). A razão deste baixo teor é a alta velocidade do processo de redução aluminotérmica acrescido do fato de que a liga ao atingir o cadinho deve formar rapidamente uma camada de sólido na interface liga-refratário que dificulta a absorção de N pela liga.

Pode-se concluir pelos valores de O insolúvel (O associado às inclusões de Al_2O_3 presentes nos eletrodos) e pelos valores de O total (O associado às inclusões de Al_2O_3 mais o O intersticial) que o O presente no eletrodo está quase que totalmente contido nas inclusões de Al_2O_3 (tabela 2.9). Isto é tão significativo que dentro dos erros experimentais e amostrais existentes, o teor de O

insolúvel dos eletrodos I e IV foi superior ao teor de O total, o que é logicamente incoerente. Assim, para as condições experimentais realizadas, é de se esperar que o teor de O intersticial nos quatro eletrodos esteja abaixo de 1000 ppm-p. Estas conclusões são fortalecidas pelo caráter desoxidante do Al e pelo fato de termos utilizado 4 % (peso) de Al acima da quantidade estequiométrica necessária. Estes resultados são muito importantes no que diz respeito aos fenômenos que irão ocorrer no processo de degaseificação de O no FFE. O teor de O no eletrodo IV não acompanhou o observado para o N. Assim, a diminuição da pressão parcial de O_2 na câmara não tem efeito muito significativo no teor de O da liga, o que também vem a corroborar com o que já foi discutido. Então, o abaixamento significativo do teor de O da liga só é possível através da diminuição da quantidade de inclusões de Al_2O_3 presentes no eletrodo. Este deve ser o caso quando se observa uma diminuição do teor de O na liga com o aumento da quantidade de Al em excesso, na obtenção de vários metais refratários por redução aluminotérmica de seus óxidos (2.7, 2.14-2.17). O aumento da quantidade de Al em excesso provoca um aumento na quantidade de Al na liga, o que tende a formar no nosso caso uma liga com ponto de fusão menor que o ponto de fusão da liga Nb-Ta correspondente. Desta forma, a liga permanecerá por mais tempo no estado líquido, permitindo assim que as inclusões de Al_2O_3 coalesçam e atinjam a fase escória, diminuindo assim a quantidade de O na liga.

A tabela 2.11 mostra as composições químicas aproximadas dos eletrodos em porcentagem atômica.

As figuras 2.12 e 2.13 mostram micrografias ópticas e eletrônicas obtidas a partir de amostra do eletrodo I. Foram identificadas 3 fases através de análise por microsonda eletrônica: a matriz constituída essencialmente de Nb e Ta, Al_2O_3 , e uma fase localizada preferencialmente nos contornos de grãos, fase esta que apresentou o P. O teor de Nb mais Ta nesta fase é de no mínimo 85 % peso e o de Al em torno de 0.5 % peso. Não avaliamos o teor de P devido a falta de padrões para este elemento. Este P deve ser proveniente do ligante utilizado na confecção do refratário do forno de aluminotermia (item 2.4.2). As análises qualitativas em regiões da matriz não indicaram a

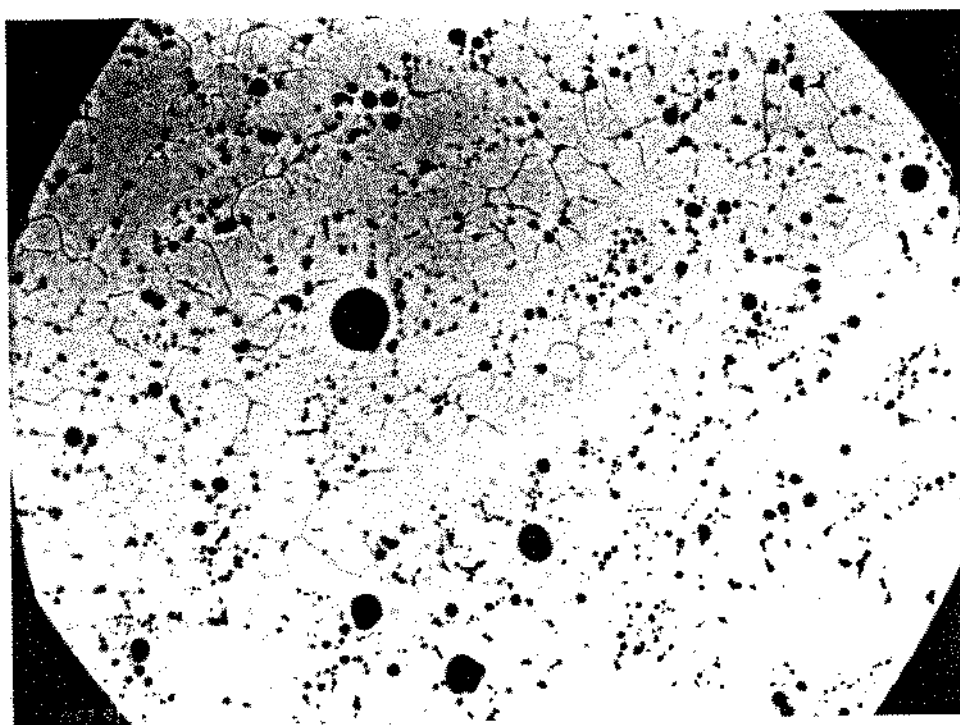


FIGURA 2.12 - MICROGRAFIA OPTICA OBTIDA A PARTIR DE
AMOSTRA DO ELETRODO I.
AUMENTO: 100 X.

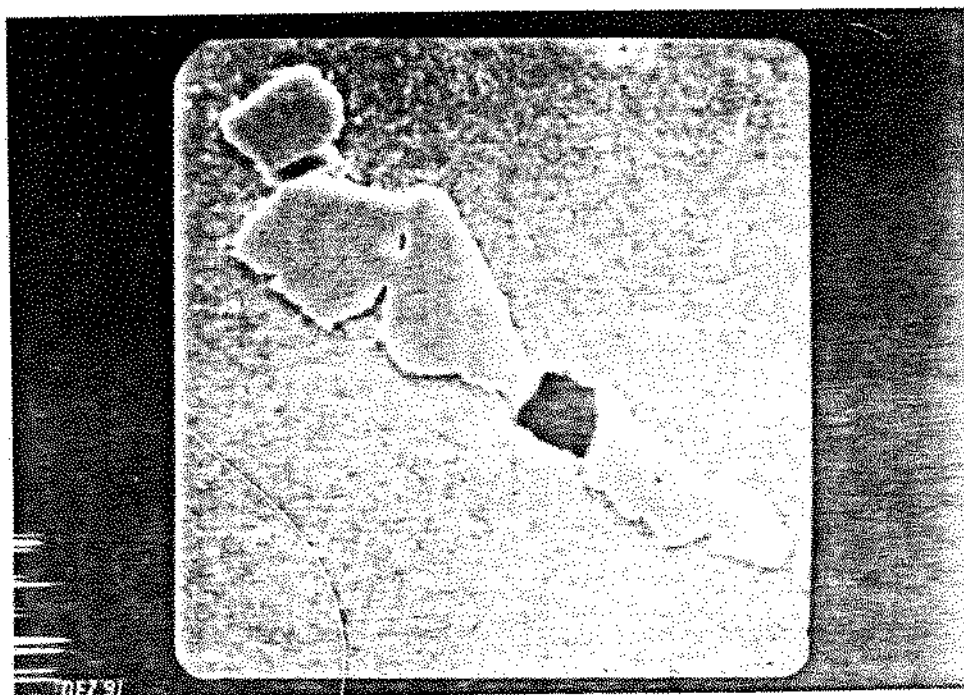


FIGURA 2.13 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA OBTIDA A PARTIR
DE AMOSTRA DO ELETRODO I
AUMENTO: 4350 X.

presença de P. A princípio acreditávamos que esta fase fosse a Nb_3Al , já identificada em eletrodos de Nb-ATR (item 2.2.1). Entretanto, a fase Nb_3Al foi observada em eletrodos de Nb-ATR produzidos com um excesso de Al de 12 %. Em experimentos similares utilizando-se 5 % de Al em excesso a fase Nb_3Al não foi observada (2.33). A análise do difratograma de raios X de amostra do eletrodo I (figura 2.14) permite identificar apenas a matriz Nb-Ta. Esta identificação foi feita tendo como base difratogramas de raios X de amostras de pó de Nb (figura 2.15) e de pó de Ta (figura 2.16). Espera-se o aparecimento da fase Nb_3Al com o aumento da quantidade de Al em excesso pois implica em aumento da quantidade de Al residual (solúvel) na liga. A figura 2.17, que mostra uma seção isotérmica do sistema Nb-Ta-Al a $925^{\circ}C$ evidencia esta afirmação. Nesta seção isotérmica, o teor mínimo de Al para o aparecimento da fase Nb_3Al em condições de equilíbrio é de 10 % at. Da tabela 2.11 tira-se que a quantidade de Al residual no eletrodo I está abaixo de 10%at.

A dureza média do eletrodo I mediu 358 HV(10).

2.5.2 - Obtenção de outras ligas do sistema Nb-Ta

A importância de avaliarmos a possibilidade de produção de outras ligas do sistema Nb-Ta será mostrada no capítulo 4. Neste item tentaremos mostrar alguns pontos que devem ser considerados quando se objetiva a produção de ligas do sistema Nb-Ta via redução aluminotérmica simultânea dos óxidos Nb_2O_5 e Ta_2O_5 . O diagrama de equilíbrio Nb-Ta (figura 2.4) mostra que as temperaturas correspondentes à curva "liquidus" neste sistema são crescentes com o teor de Ta, desde $2465^{\circ}C$ (0% Ta) até $3020^{\circ}C$ (100% Ta). Este fato tende a dificultar a obtenção de ligas com alto teor de Ta pela rota supra citada. Além disso, a energia específica (valor absoluto) diminui linearmente desde -596.37cal/g (0% Ta) até -335.93cal/g (100% Ta), quando se considera apenas a reação de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 com Al estequiométrico e iniciando-se a reação com os reagentes na temperatura ambiente (tabela 2.12). Utilizando o programa de computador desenvolvido fizemos simulações de forma a calcular os valores de energia específica e saldo de energia para as seguintes condições:

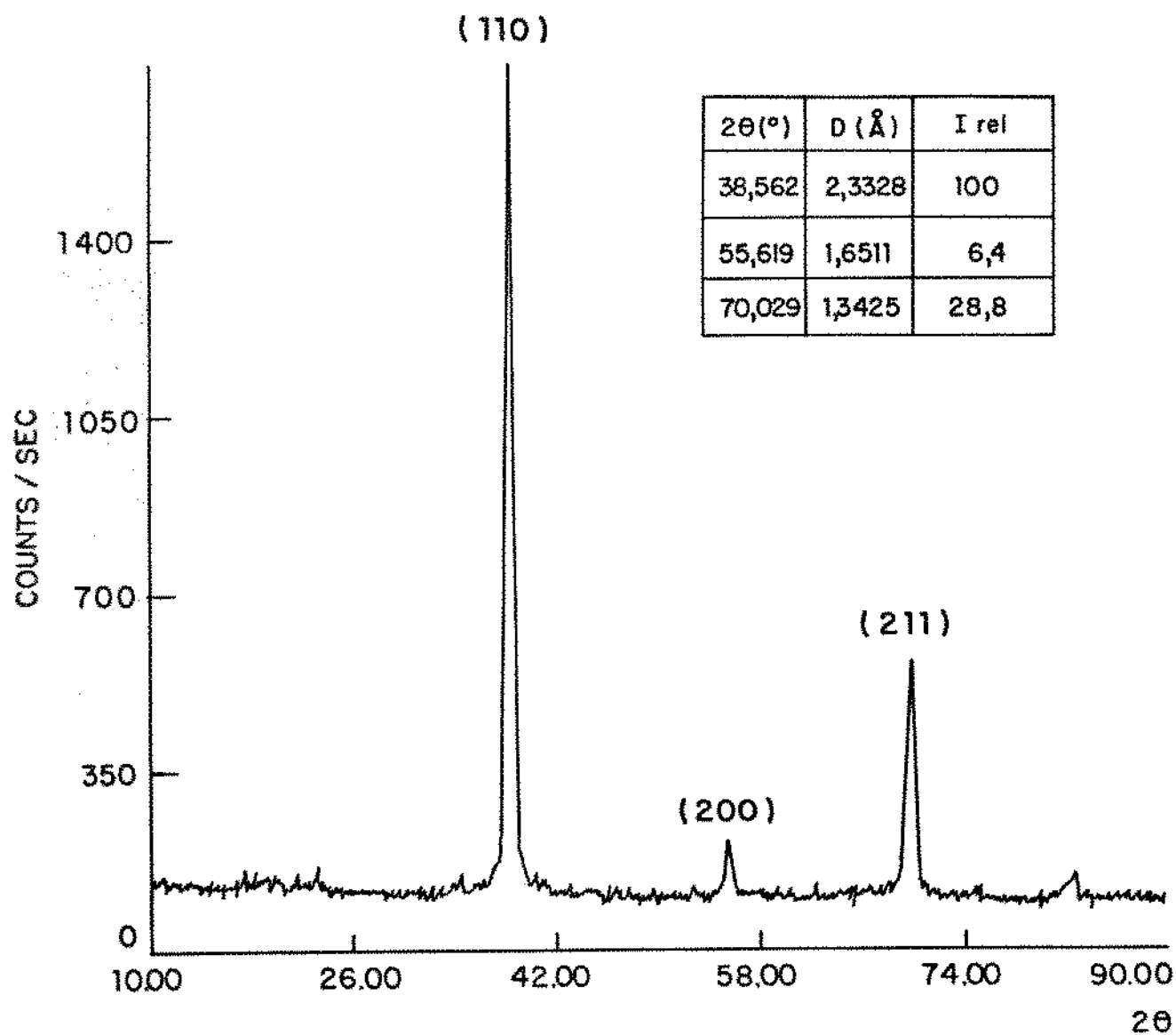


FIGURA 2.14 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE AMOSTRA DO ELETRODO I

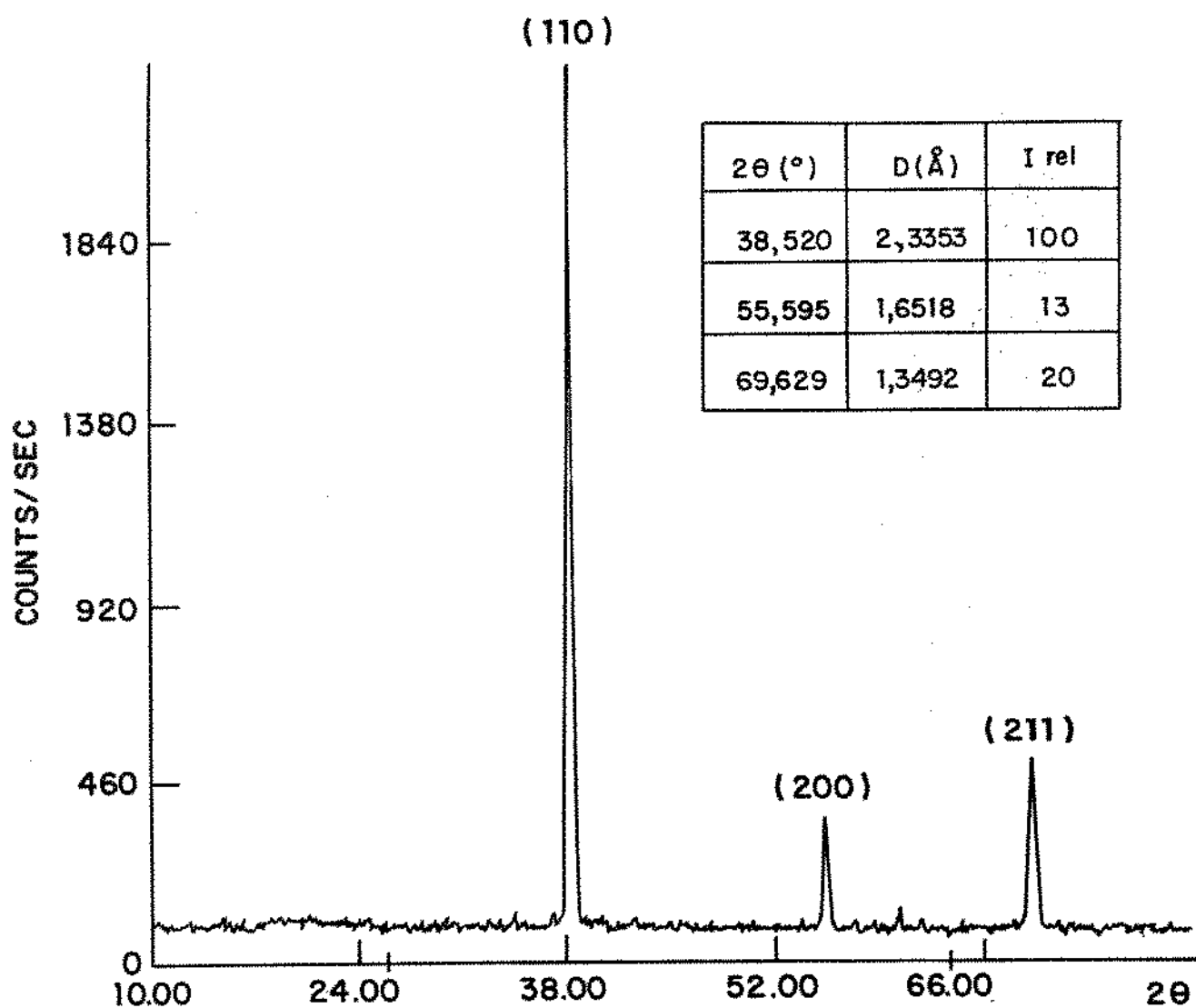


FIGURA 2.15 -DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE AMOSTRA DE PÓ DE NIÓBIO.

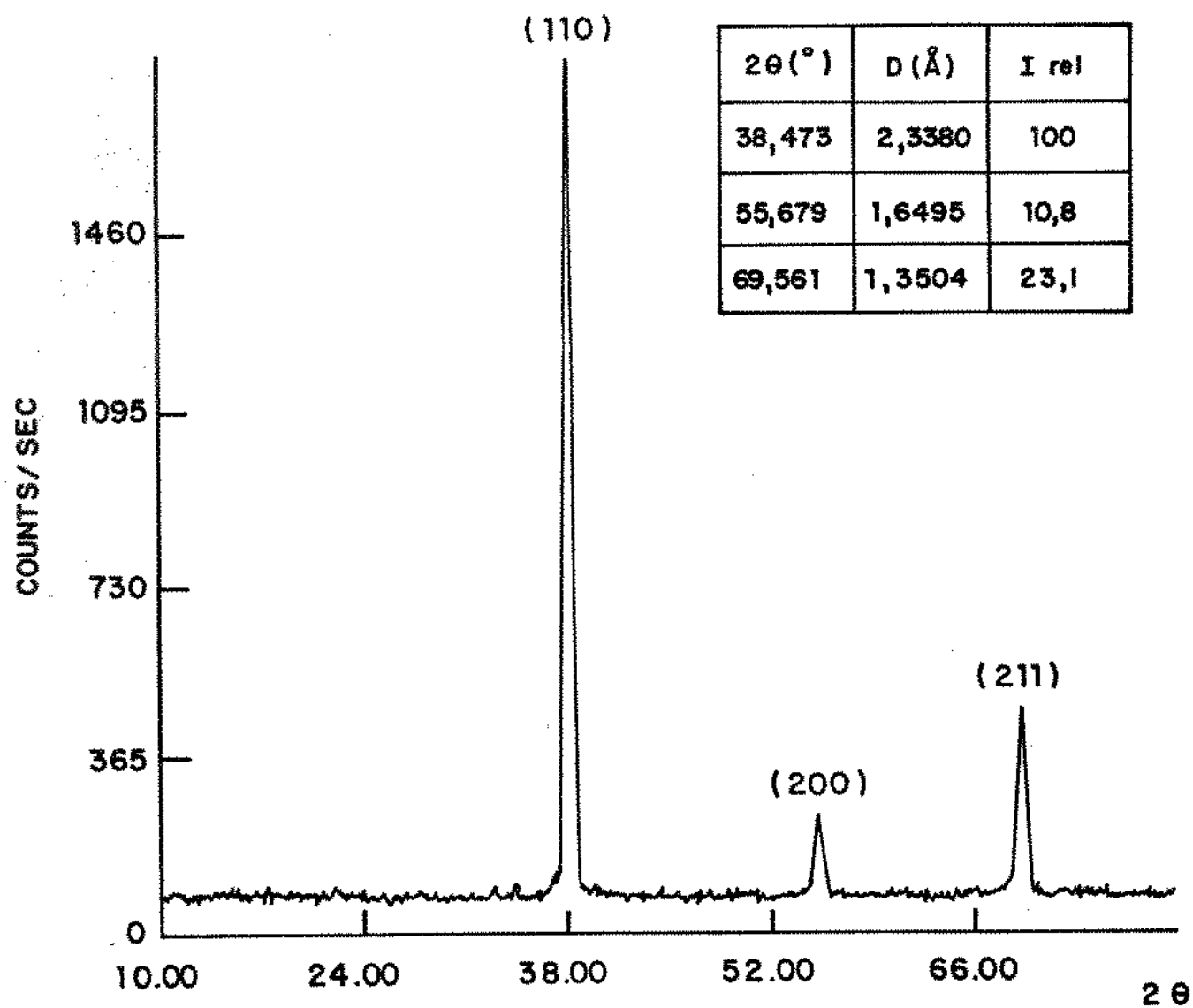


FIGURA 2.16 -DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE AMOSTRA DE PÓ DE TÂNTALO

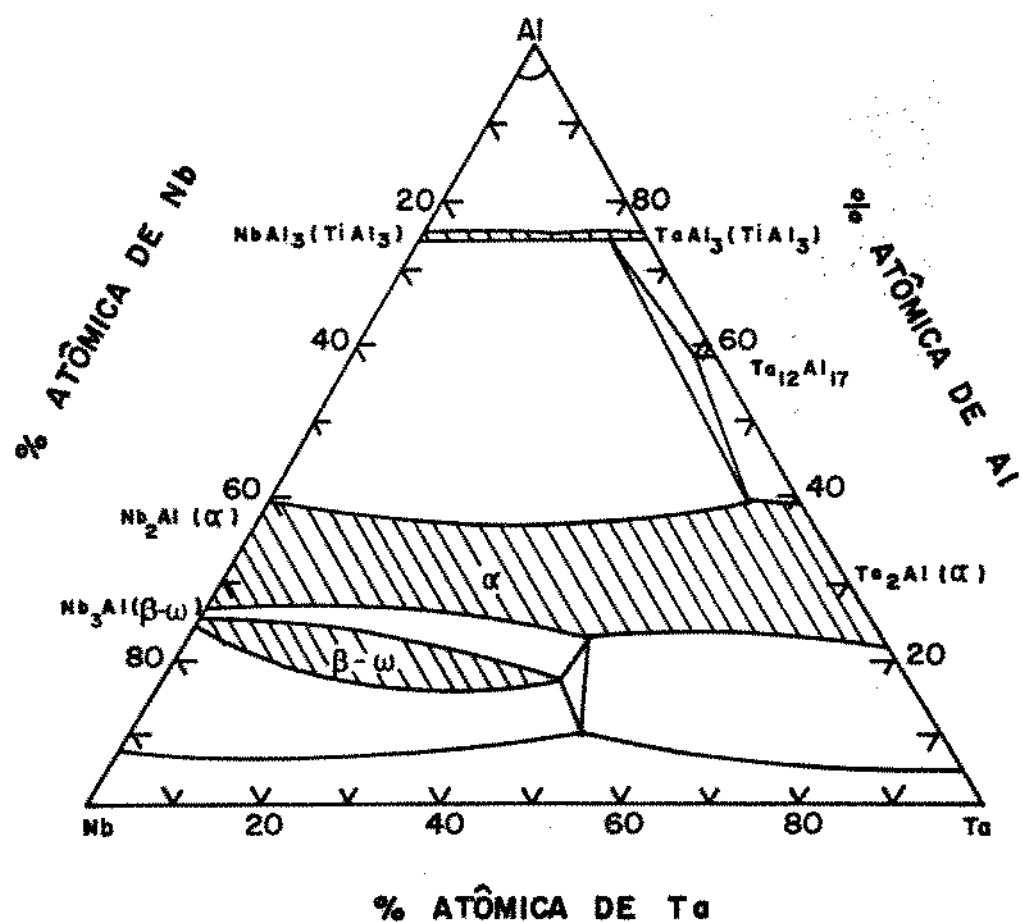


FIGURA 2.17 - SEÇÃO ISOTÉRMICA DO SISTEMA Nb - Al - Ta
A 925 °C

TABELA 2.12 -VALORES DE ENERGIA ESPECÍFICA E SALDO DE ENERGIA NA PRODUÇÃO DE LIGAS NbTa - ATR PARA CERTAS TEMPERATURAS DOS REAGENTES NO INICIO DAS REAÇÕES

LIGA (% PESO Ta)	ENERGIA ESPECÍFICA (cal/g)			SALDO DE ENERGIA (cal / g DE LIGA)		
	25 °C	250 °C	500 °C	25 °C	250 °C	500 °C
0	-596.37	-599.37	-601.82	45.51	- 21.84	-104.71
10	-575.91	-578.84	-581.24	61.90	-2.22	-81.11
20	-554.44	-557.31	-559.67	75.14	14.25	-60.66
30	-531.91	-534.70	-537.02	90.59	32.94	-38.00
40	-508.21	-510.93	-513.21	104.48	50.06	-16.90
50	-483.28	-485.91	-488.14	119.81	68.63	5.65
60	-456.99	-459.54	-461.72	133.20	85.25	26.25
70	-429.25	-431.71	-433.83	147.26	102.55	47.51
80	-399.92	-402.29	-404.36	161.42	119.93	68.88
90	-368.87	-371.14	-373.15	175.09	136.84	89.76
100	-335.93	-338.10	-340.05	222.35	187.34	144.23

OBS. REAGENTES: Nb₂O₅, Ta₂O₅ E Al (ESTEQUIOMÉTRICO)

- i) produção de ligas Nb-Ta a partir da reação simultânea de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 com Al estequiométrico, iniciando-se as reações com os reagentes nas temperaturas de 25°C, 250°C e 500°C;
- ii) produção de ligas Nb-Ta a partir da reação simultânea de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 com porcentagens definidas de clorato de sódio na mistura (0%, 5% e 10% peso), Al estequiométrico e temperatura dos reagentes no início das reações igual a 25°C.

Pode-se observar na tabela 2.12 que para uma dada liga, o valor de energia específica pouco se altera com a temperatura dos reagentes no início da reação. Entretanto, estes valores mudam significativamente com a introdução de quantidades crescentes de clorato de sódio (figura 2.18).

O saldo de energia, por sua vez, apresenta mudanças significativas tanto pelo efeito da temperatura dos reagentes no início das reações quanto pela adição de clorato de sódio (figuras 2.19 e 2.20).

A partir de tais considerações pode-se perceber as dificuldades de obtenção de ligas com altos teores de Ta iniciando-se as reações com os reagentes na temperatura ambiente. A adição de clorato de sódio mostra-se eficaz no que diz respeito às necessidades térmicas do processo, entretanto, questões cinéticas devem ser consideradas. Iniciando as reações com os reagentes em temperaturas acima da temperatura ambiente, os valores de saldo de energia são suficientemente negativos, entretanto, deve-se considerar questões de caráter operacional e econômico.

O efeito da quantidade de Al em excesso, que está diretamente associado à quantidade de Al residual na liga (Al solúvel) será considerado a seguir. A dificuldade de introduzirmos esta variável no programa está associada à falta de dados para as temperaturas da superfície "liquidus" do sistema Nb-Ta-Al. Deve-se introduzir também neste caso o calor de formação da liga do sistema Nb-Ta-Al.

Em trabalhos anteriores realizados no CEMAR (2.34) foram obtidos bons resultados de recuperação metálica na produção de ligas do sistema Nb-Ta por redução aluminotérmica simultânea dos óxidos Nb_2O_5 e Ta_2O_5 (tabela 2.13). As reações foram realizadas em um reator fechado com os reagentes inicialmente na temperatura ambiente. Todavia, como pode ser observado na tabela 2.13, estas

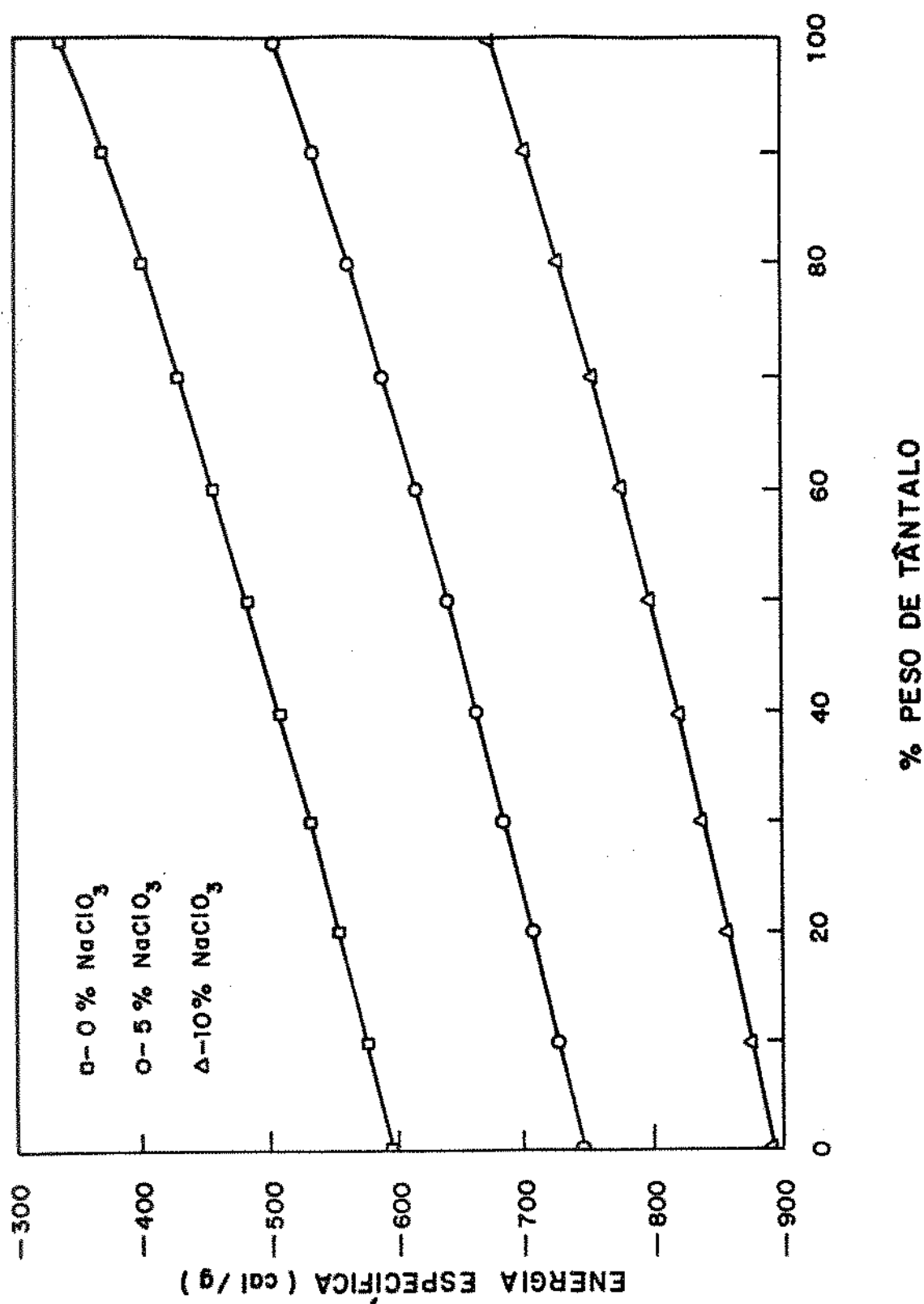


FIGURA 2.18 - ENERGIA ESPECÍFICA VERSUS %Ta NA LIGA PARA DETERMINADAS
CONDIÇÕES DE NaClO_3 NA MISTURA REAGENTE.
(TEMPERATURA DOS REAGENTES = 25 °C)

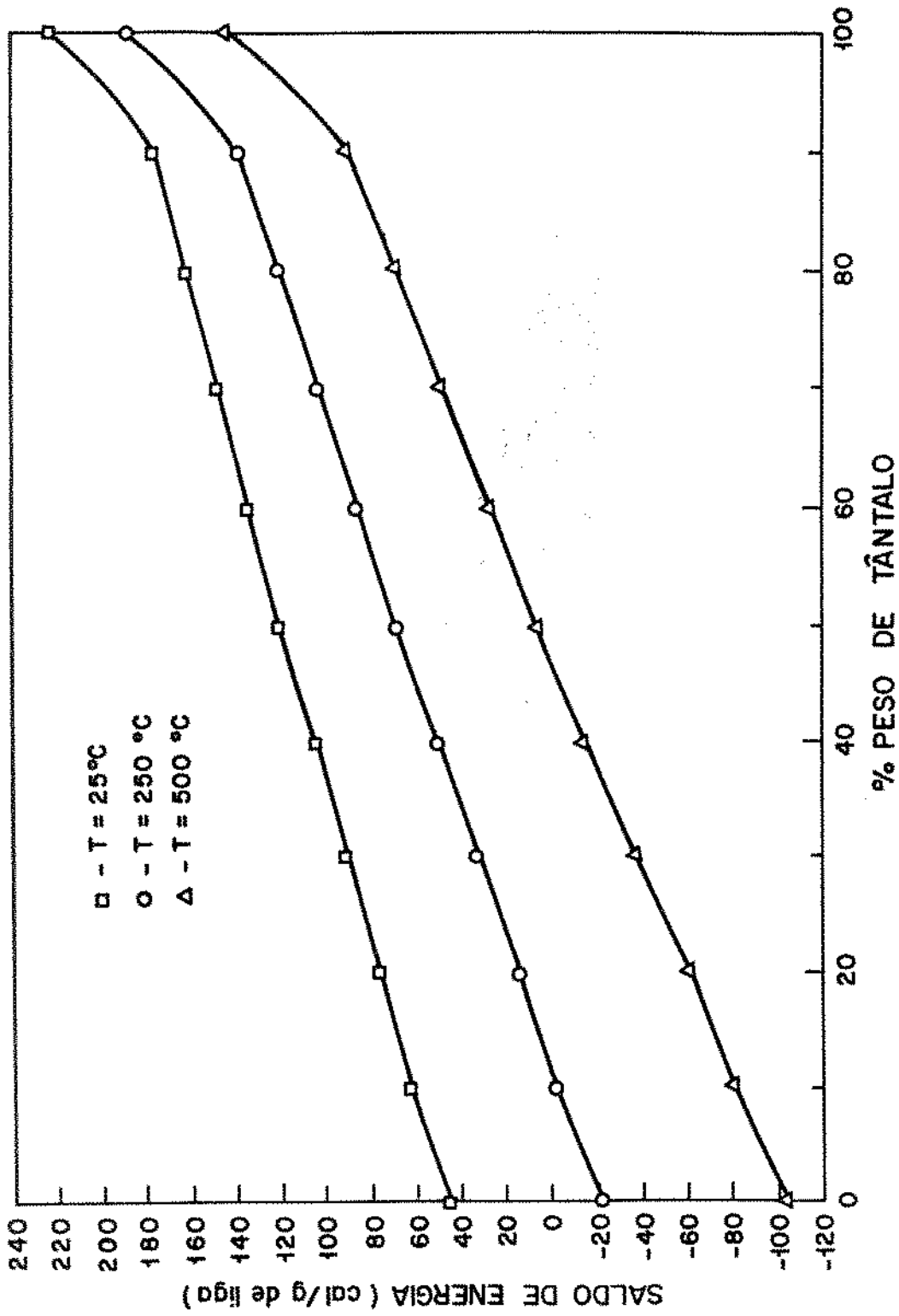


FIGURA 2.19-SALDO DE ENERGIA VERSUS %Ta NA LIGA PARA DETERMINADAS TEMPERATURAS DOS REAGENTES NO INÍCIO DAS REAÇÕES. (SEM ADIÇÃO DE NaClO_3)

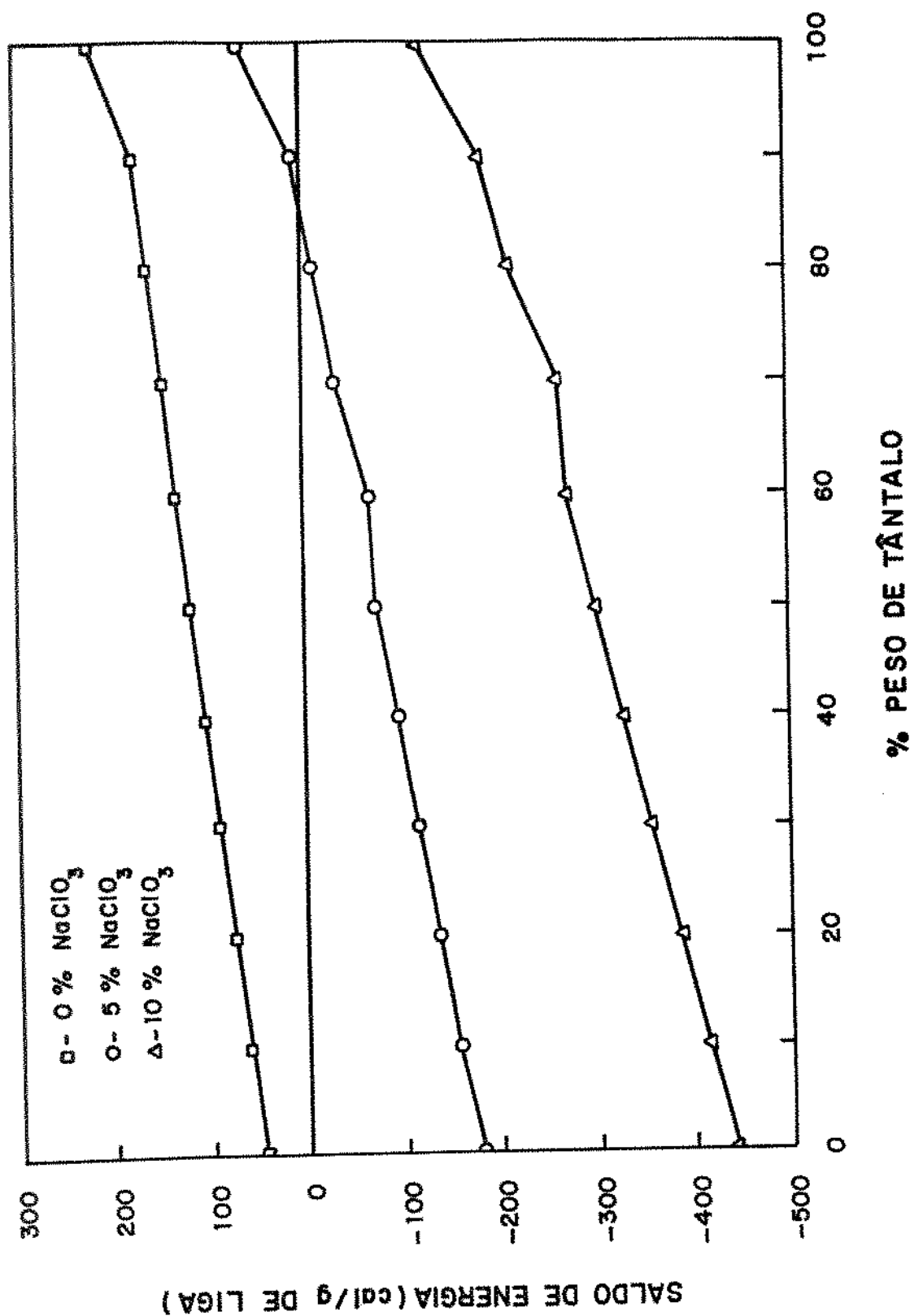


FIGURA 2.20 - SALDO DE ENERGIA VERSUS %Ta NA LIGA PARA DETERMINADAS
CONDIÇÕES DE CLORATO DE SÓDIO NA MISTURA REAGENTE.
OBS. REAGENTES: Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , NaClO_3 E Al (ESTEQUIOMÉTRICO)

TABELA 2.13 -LIGAS Nb Ta -ATR OBTIDAS NO CEMAR PARA PRODUÇÃO DE CAPACITORES DE NbTa.

FONTE:REF. 2.34

LIGAS DESEJADAS (% PESO)	MASSAS DOS REAGENTES (kg)					MASSAS DOS PRODUTOS (kg)		% Al EXCESSO UTILIZADA	% CaO ESPERADA NA ESCÓRIA	RECUPERAÇÃO APROXIMADA (%) (Nb + Ta)
	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Al	NaClO ₃	CaO	LIGA	ESCÓRIA			
Nb18%Ta	2,50	0,50	1,20	0,16	0,93	2,20	2,05	16,5	32,2	93
Nb33%Ta	2,15	0,89	1,25	0,17	0,18	2,40	2,15	25,0	8,7	95
Nb46%Ta	1,75	1,25	1,25	0,18	0,25	2,30	2,60	34,4	12,3	90
Nb57%Ta	1,26	1,41	1,13	0,17	0,28	2,05	2,10	39,5	15,5	87
Nb80%Ta	0,58	1,97	1,12	0,18	0,39	2,25	1,90	62,3	22,8	94

altas recuperações foram obtidas a custo da adição de grandes quantidades de Al em excesso. Da análise química dos produtos no que diz respeito aos teores de Al solúvel e Al insolúvel (tabela 2.14) pode-se mostrar que praticamente todo o Al em excesso adicionado vai para a liga. O objetivo da produção destas ligas foi a obtenção de pós para capacitores de Nb-Ta a partir das ligas Nb-Ta-ATR. Neste caso, os altos teores de Al eram desejáveis, tendo em vista a necessidade de cominuir o material posteriormente. Também permitem aumentar a superfície específica através da porosidade adicional criada durante a difusão do Al no tratamento térmico dos pós sob vácuo (efeito Kirkendall).

Os problemas associados a estas grandes quantidades de Al para o caso da fusão direta dos eletrodos no forno de feixe de elétrons já foram discutidas (item 2.2.2.1).

**TABELA 2.14 - RESULTADO DA ANÁLISE QUÍMICA
DO PO' NbTa - ATR.**

FONTE: REF. 2.35

LIGA ATR (% PESO)	ALUMÍNIO SOLÚVEL % PESO	ALUMÍNIO INSOLÚVEL % PESO
Nb18%Ta	8,85	0,10
Nb33%Ta	11,50	0,11
Nb46%Ta	11,87	0,13
Nb57%Ta	13,04	0,12
Nb80%Ta	15,01	0,12

Referências bibliográficas do capítulo 2

- 2.1 - KRISHNAW, T.S. et al. Application and Process Metallurgical Aspects of Niobium, Tantalum, and Hafnium. In : YOUNG, C.S. & DURHAM, J.C. Eds. Industrial Applications of Titanium and Zirconium. Philadelphia, ASTM, 1986. v.4, p. 99-112. ASTM STP 917
- 2.2 - RIBEIRO, S. Introdução a Metais Refratários. Lorena, FTI/CEMAR, 1988. (Apostila da IV Semana de Eng. Química do Vale do Paraíba, nov. 1988)
- 2.3 - ROSENQVIST, T. - Principles of Extractive Metallurgy. Tokyo, Mc Graw Hill, 1973. p. 514-534
- 2.4 - BELITSKUS, D. Aluminothermic Production of Metals and Alloys. Journal of Metals : 30-34, Jan. 1972
- 2.5 - BELITSKUS, D. Aluminothermic Production of Metals and Alloys. Journal of Metals : 30-34, Jan. 1972 apud MOURÃO, M.B. São Paulo, Escola Politécnica USP, 1976. Tese
- 2.6 - WILHELM, H.A. et al. Columbium Metal by the Aluminothermic Reduction of Cb_2O_5 . Journal of Metals : 1303-1308, Dec. 1966
- 2.7 - KAMAT, G.R. & GUPTA, C.K. Open Aluminothermic Reduction of Columbium (Cb) Pentoxide and Purification of the Reduced Metal. Metallurgical Transactions, 2 : 2817-2823, Oct. 1971
- 2.8 - TAKANO, C. et al. Análise Termodinâmica das Reações de Redução de óxidos de Nióbio In : Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais (ABM), 36., Recife, julho 1981. v.3, p. 381-396
- 2.9 - RIBEIRO, S. & PINATTI, D.G. Aluminothermic Reduction of Nb for E.B. Refining In : Status Seminar-Niobium Technology, Guaratinguetá - 11 a 15 de Março, 1984. v.1, p. 59-78
- 2.10 - KALTENBACH, K. et al. Metallurgical and Metallographic Characterization of Aluminothermic Products (A practical Study of the System Nb-Al-O) In : Status Seminar-Niobium Technology, Guaratinguetá - 11 a 15 de Março, 1984. v.2, p. 607-628
- 2.11 - WILHELM, H.A. et al. Tantalum Metal by Bomb Reduction of Ta_2O_5 . Journal of Metals : 45-49, Jan 1970.
- 2.12 - NAIR, K.U. et al. Production of Tantalum Metal by the Aluminothermic Reduction of Tantalum Pentoxide. Journal of the Less-Common Metals, 41 : 87-95, 1975.

- 2.13 - GUPTA, C.K. & JENA, P.K. Production of Tantalum Metal by Aluminothermic Reduction of its Pentoxide. Journal of Metals, 20 : 25-28, 1968.
- 2.14 - MOURÃO, M.B. & TRANI CAPOCHI, J.D. Estudo Experimental da Aluminotermia do Pentóxido de Vanádio. In : XXXVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais (ABM), 37., Rio de Janeiro, julho de 1982. v.1, p. 449-467
- 2.15 - CARLSON, D.N. et al. High-Purity Vanadium. Journal of Metals: 320-323, Mar. 1966
- 2.16 - GUPTA, C.K. & JENA, P.K. Aluminothermic Reduction of Tungstic Oxide. Journal of the Less-Common Metals, 13 : 269-273, 1967
- 2.17 - GUPTA, C.K. & JENA, P.K. Reduction of Molybdenum Trioxide by Aluminium. Journal of the Less-Common Metals, 14 : 148-150, 1968
- 2.18 - LEVIN, E.M. & Mc MURDIE, H.F. Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement. The American Ceramic Society apud Mourão, M.B. São Paulo, Escola Politécnica USP, 1976. Tese de mestrado
- 2.19 - MAHAN, B.H. Química um Curso Universitário. 2. ed. rev. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1972. p. 1-24
- 2.20 - ADAMIAN, R. Termoquímica Metalúrgica. São Paulo, Associação Brasileira de Metais - ABM, 1985. p. 1-62
- 2.21 - RISS, A. & KHODOROVSKY, Y. Production of Ferro-alloys. Moscou, Foreign Languages Publishing House apud Mourão, M.B. São Paulo, Escola Politécnica USP, 1976. Tese de mestrado
- 2.22 - CARVALHO, J.L.R. et al. Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 1977. p. 9-98
- 2.23 - KUBASCHEWSKI, O. et al. Metallurgical Thermochemistry. Oxford, Pergamon Press, 1967. p. 267-384
- 2.24 - WEAST, R.C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Florida, CRC PRESS, 1962. p. B-274
- 2.25 - MASSALSKI, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1986. v.2. p. 1700
- 2.26 - BARIN, I. et al. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Berlin, Springer, 1977
- 2.27 - PARAISO FILHO, D.S. & FUCCIO Jr, R. O Nióbio de Araxá : Mineração e Metalurgia. Araxá, CBMM, s.d. (8p.)
- 2.28 - PINATTI, D.G. et al. Obtenção de óxido de Tântalo a partir

de Minérios Nacionais. In : Encontro Estadual Sobre Novos Materiais, 1., Rio de Janeiro, 25-28 setembro. 1988. p. 598-603

2.29 - PINATTI,D.G. et al. Characteristics of Alumina from Aluminothermic Reduction. In : Status Seminar-Niobium Technology, Guaratinguetá - 11 a 15 de Março, 1984. v.1, p. 79-106

2.30 - CONTI,R.A. et al. Análise de Intersticiais em Metais Refratários. In : Encontro sobre Novos Materiais, 1., Rio de Janeiro, 25-28 Setembro 1988. p.450-459.

2.31 - CONTI,R.A. et al. Tecnologia de Refino de Nióbio e Molibidênio por Feixe Eletrônico. In : Encontro Estadual Sobre Novos Materiais, 1., Rio de Janeiro, 25-28, Setembro 1988, p. 264-273.

2.32 - FROMM,E. & JEHN,H. Reactions of Niobium and Tantalum with Gases at High Temperatures and Low Pressures. Vacuum, 19 : 191-197, 1969.

2.33 - NUNES,C.A. Caracterização Microestrutural de Nb-ATR. Lorena, CEMAR, 1991. (Nota Técnica)

2.34 - Tabela : Unidade de Metalurgia e transformação. Lorena, CEMAR, 1987, s.d. (Nota técnica)

2.35 - GOMES,U.U. Estudos de Sinterização, Oxidação Anódica e Desenvolvimento de um Novo Capacitor Eletrolítico de NbTa. Campinas, UNICAMP - Instituto de Física, 1987. Tese de Doutorado

Capítulo 3

Refino dos eletrodos aluminotérmicos através
de fusão em alto vácuo em forno de feixe
de elétrons

3.1 - Introdução

Foi mostrado no item 2.5 que as ligas NbTa-ATR obtidas a partir da redução aluminotérmica simultânea do Nb_2O_5 e do Ta_2O_5 contém além do Nb e do Ta, outros elementos : Al, Fe, Si, P, O e N. Naquele estado, estas ligas não apresentam propriedades químicas e mecânicas que as qualifiquem para qualquer aplicação que condiz com o seu custo. Para que as ligas NbTa apresentem alta ductilidade a temperatura ambiente, devem ser diminuídos os teores de impurezas. Para atingir baixos teores de impurezas é necessário que se submeta as ligas NbTa-ATR a um processo de refino. Dentre as impurezas, o O e o N conduzem aos maiores problemas, por deteriorarem drasticamente a ductilidade do material. Isto ocorre mesmo para teores abaixo dos teores das outras impurezas. Tendo em vista a forma do produto final que desejamos obter (chapas, barras, fios), questões de produtividade e as relações esperadas de pressão- temperatura- concentração para os sistemas Nb-Ta-O, Nb-Ta-N (item 3.2) é conveniente que se submeta as liga NbTa-ATR a um processo de fusão e lingotamento sob vácuo.

A produção de lingotes de metais ou ligas, sob condições que tornem praticamente impossível qualquer contaminação durante a operação de fusão, pode ser realizada por fusão a vácuo tanto em forno a arco com molde de cobre refrigerado, como em FFE. Entretanto, se o processo de fusão deve servir também como processo de refino, a fusão por feixe de elétrons é superior (3.1-3.4). Nesta técnica, um fluxo de elétrons de alta energia choca-se com um material e transforma sua energia cinética em energia térmica, permitindo a fusão do material. Os canhões de elétrons geram e controlam um feixe de elétrons de alta energia e os focaliza sobre o alvo desejado. A geração e o controle do feixe de elétrons são baseados em princípios de física e óptica eletrônica e embora existam vários tipos de canhões de elétrons, a maioria é baseada nos mesmos conceitos fundamentais (3.5,3.6).

A figura 3.1 mostra um esquema do processo de fusão chamado "drip melting process". Neste processo, uma parte de um material sólido suportado no seu topo é lentamente abaixada no caminho de

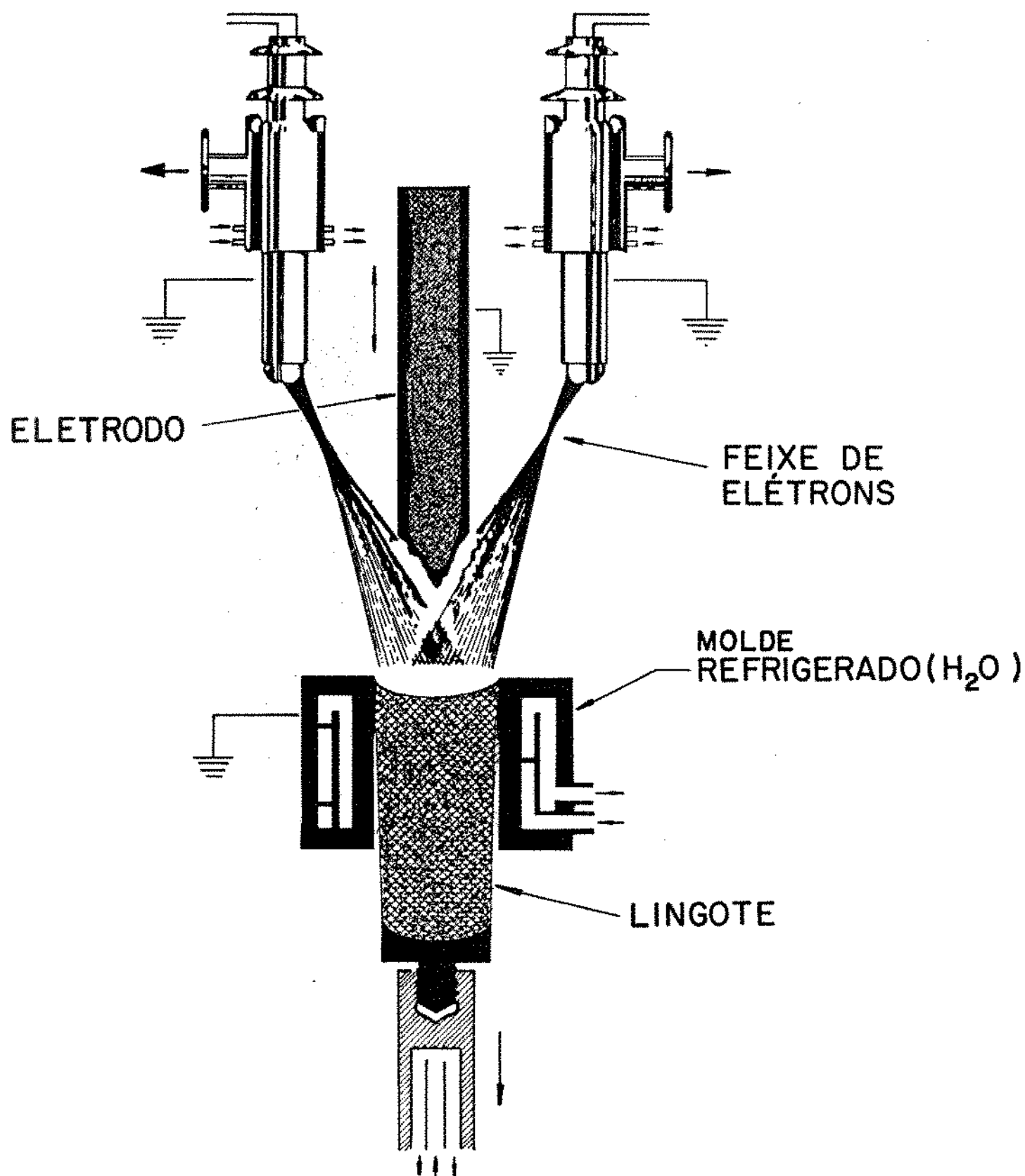


FIGURA 3.1 -"DRIP MELTING PROCESS"
FONTE: REF. 3.6

um ou mais feixes de elétrons. O metal fundido cai por gotejamento em um molde refrigerado a água dentro do qual se solidifica. Devido às altas temperaturas atingidas e ao ambiente de alto vácuo, várias reações de refino podem ocorrer. Um uso típico do processo "drip melting" é para o refino de Nb, Ta e suas ligas (3.6).

O processo de fusão por feixe de elétrons permite remover as impurezas até próximo dos limites teóricos. Os fenômenos envolvidos são aqueles relacionados com a transferência de impurezas de um líquido para uma atmosfera gasosa altamente diluída. Ao estudar esta transferência de matéria, dois aspectos do processo devem ser distinguidos: O primeiro são os equilíbrios físico-químicos que são possíveis de serem estabelecidos sob as condições físicas existentes e na direção dos quais as reações no sistema tendem a ocorrer. O segundo aspecto é aquele da cinética destas reações. O principal problema da cinética é determinar os fatores determinantes das velocidades das reações de transferência de matéria. Além dos mecanismos dos processos de transferência, a temperatura e particularmente o tempo desempenham um importante papel no processo de refino (3.1).

Os principais parâmetros do processo de fusão por feixe de elétrons são a potência elétrica dos canhões, a velocidade de fusão, as pressões nas câmaras dos canhões e na câmara de fusão e o controle espacial dos feixes.

A maioria dos canhões de uso industrial para processos de fusão possui potências que variam de 150 a 1200 kW. A potência total instalada em um forno está geralmente entre 250 e 2400 kW. Isto está associado ao uso de tensões de acelerações dos feixes da ordem de 20-30 kV para os pequenos canhões e de 40-50 kV para os canhões maiores. A potência real usada em qualquer operação é uma função de várias variáveis, incluindo o metal a ser fundido, o grau de refino desejado, a geometria do cadinho, a qualidade superficial requerida do produto final e a capacidade do sistema de vácuo para remoção dos gases (3.6).

A maior vantagem dos canhões de feixe de elétrons é a possibilidade que eles oferecem de controlar as dimensões e a

forma do feixe que choca-se com o alvo. As dimensões e a forma dos feixes são controladas por lentes magnéticas presentes nos canhões. A potência do feixe é controlada pela voltagem de aceleração do feixe e a temperatura do cátodo. Através do uso de controles eletrônicos programáveis que alteram a intensidade do campo magnético nas lentes, é possível programar as coordenadas X e Y que governam a seção transversal do feixe e o tempo em que o feixe será defletido para uma dada área do alvo. Através das lentes magnéticas é possível mudar a forma e a localização do feixe no alvo em frações de segundo, de forma a suprir continuamente energia nas diferentes áreas de operação. As formas típicas das figuras desenhadas pelo feixe no alvo incluem círculos, elipses e linhas retas (3.6).

A velocidade de fusão é fortemente dependente da potência elétrica instalada, da velocidade de bombeamento do sistema de vácuo, do grau de refino desejado, do material que está sendo processado, da forma do material alimentado e dos requerimentos para o produto final. A velocidade de fusão pode variar desde valores menores que 45 kg/h até valores maiores que 900 kg/h (3.6).

Sem um ambiente em vácuo na câmara dos canhões, a geração do feixe e o seu controle seriam impossíveis de serem realizados. A manutenção de um ambiente em vácuo na câmara de fusão é também necessária para prevenir um espalhamento excessivo do feixe. Geralmente, a pressão requerida na câmara dos canhões é de 10^{-6} a 10^{-5} Torr, enquanto que na câmara de fusão é de 10^{-4} a 10^{-3} Torr. Para manter tais níveis de pressões são requeridas avançadas tecnologias de vácuo. O sistema de vácuo deve ser capaz de remover volumes da ordem de 150000 l/s ou mais. Isto só pode ser feito pelo uso de uma ou mais bombas difusoras (diâmetro > 750 mm). Estas bombas difusoras requerem bombas mecânicas para o seu funcionamento. Estas necessidades de vácuo encarecem substancialmente o equipamento, o custo do sistema de vácuo chegando a atingir de 25 a 30% do custo total do equipamento (3.6).

Os objetivos deste capítulo consistem em descrever os

fundamentos associados ao processo de refino das ligas NbTa-ATR e em discutir os resultados obtidos nas fusões dos eletrodos das ligas NbTa-ATR produzidas neste trabalho (item 2.5) em FFE.

3.2 - Fundamentos do refino das ligas Nb-Ta-ATR.

Os teores das impurezas presentes no Nb e no Ta obtidos por aluminotermia podem ser reduzidos tratando-se estes materiais em condições de alta temperatura ($> 1500^{\circ}\text{C}$) e alto vácuo ($< 10^{-4}$ mbar). Na tabela 3.1 apresentamos dados que permitem avaliar o comportamento de diferentes elementos durante o refino de Nb-ATR e Ta-ATR através de fusão em alto vácuo em FFE. Pode ser observado que de uma forma geral ocorre uma redução dos teores da grande maioria dos elementos analisados.

A remoção da maioria das impurezas metálicas se faz essencialmente por destilação. A figura 3.2 mostra a variação da pressão de vapor de vários elementos com a temperatura.

Tendo em vista os problemas relacionados com a presença de O e N no material, é importante apresentarmos alguns dados associados às interações de Nb e Ta com os gases O_2 , H_2O , N_2 . Estes são os principais gases presentes nas câmaras em condições de alto vácuo. A tabela 3.2 mostra a distribuição de concentração de gases numa câmara em condições de alto vácuo e ultra alto vácuo. Devido às similaridades entre o Nb e o Ta, iremos apresentar dados termodinâmicos e cinéticos associados à degaseificação de Nb e Ta que permitirão discutir os nossos resultados. Não são reportados na literatura dados sobre a degaseificação de ligas do sistema Nb-Ta.

Existem poucos dados no que diz respeito às interações metal-gás para aplicação direta nas condições de fusão no FFE, a maioria dos experimentos foram realizados com amostras sólidas. Os seguintes fatos devem ser levados em consideração quando da aplicação de tais dados para o nosso sistema particular :

- a) a grande maioria dos trabalhos em interação metal-gás (degaseificação) foram realizados em amostras cilíndricas (diâmetro ~ 1 mm), com os teores de gases iniciais na região de solução sólida;
- b) foram estudados principalmente os sistemas binários Nb-O, Ta-O, Nb-N, Ta-N. O eletrodo aluminotérmico é formado por vários elementos de forma que os resultados obtidos a partir destes

TABELA 3.1 - DADOS DE REFINO DE Nb-ATR E Ta-ATR
 ATRAVÉS DE FUSÃO EM ALTO VÁCUO.

FONTE : REF. 3.7 - 3.10

	NIÓBIO (3.7)		NIÓBIO (3.8)		TÂNTALO (3.9)		TÂNTALO (3.10)	
	ATR	REFINADO	ATR	REFINADO	ATR	REFINADO	ATR	REFINADO
Al	22000	< 20	20000	< 20	10800	< 50	47300	< 20
C	250	80	680	60	250	155	650	100
Fe	1000	50	1100	30	1000	15	1200	30
H	60	< 5	NA	NA	NA	NA	NA	NA
N	350	50	320	60	350	35	400	< 50
O	7800	< 100	15000	150	7400	140	550	80
Si	1350	180	1300	< 25	270	100	1500	50
B	NA	NA	45	< 5	NA	NA	45	< 5
Co	NA	NA	15	< 10	< 10	< 10	100	< 10
Cu	NA	NA	55	< 25	10	< 10	60	< 25
Cr	NA	NA	300	< 10	NA	NA	300	< 10
Mg	NA	NA	450	< 10	1000	< 10	350	< 10
Mn	NA	NA	80	< 10	< 10	< 10	75	< 10
Ni	NA	NA	250	< 10	200	< 10	250	< 10
Pb	NA	NA	10	< 10	85	< 10	10	< 10
Sb	NA	NA	10	< 10	10	< 10	10	< 10
Sn	NA	NA	10	< 10	< 10	< 10	10	< 10
Ti	NA	NA	< 50	< 50	< 50	< 50	75	< 75
V	NA	NA	< 25	< 25	< 50	< 50	75	75
Mo	NA	NA	NA	NA	< 25	< 25	NA	NA
Nb	NA	NA	NA	NA	600	< 500	125	< 125
S	NA	NA	NA	NA	3300	< 10	NA	NA
W	NA	NA	NA	NA	NA	NA	50	< 50
Zr	NA	NA	NA	NA	NA	NA	50	< 50
Bi	NA	NA	NA	NA	NA	NA	50	< 10

NA - NÃO ANALIZADO

TEORES EM ppm - p.

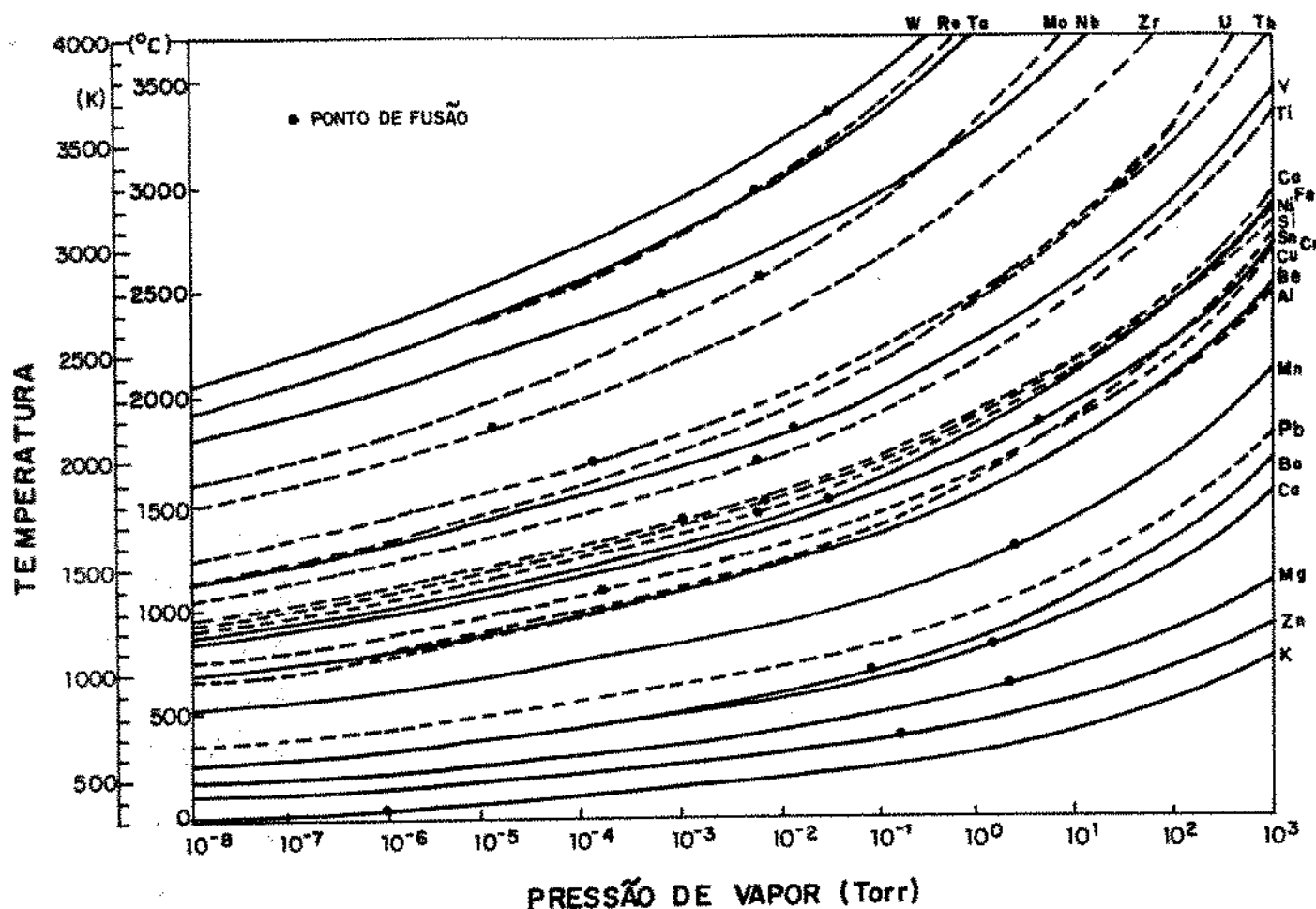


FIGURA 3.2 - PRESSÃO DE VAPOR DE ELEMENTOS VERSUS TEMPERATURA

TABELA 3.2 - COMPOSIÇÃO DE ATMOSFERAS GASOSAS EM CONDIÇÕES DE ALTO VÁCUO E ULTRA ALTO VÁCUO.

FONTE : REF.3.11

GÁS	PORCENTAGEN DA PRESSÃO TOTAL	
	UAV	AV
H ₂	90	8
H ₂ O	<1	20
O ₂	<1	20
CO	9	8
N ₂	<1	40
C _m H _n	<1	4

UAV - ULTRA ALTO VÁCUO ; AV - ALTO VÁCUO .

binários devem ser usados com cautela.

Não apenas os teores de impurezas são importantes no lingote final. Como o lingote será processado mecanicamente em seguida, as características superficiais e de estrutura (tamanho de grão) além de fatores operacionais devem ser levados em consideração. A partir desta análise pode-se mostrar que não podemos produzir o lingote em apenas uma fusão.

É de se esperar que os resultados obtidos a partir dos estudos fundamentais de interações metal-gás (binários) possam ser aplicados a partir do momento em que os teores das impurezas Al, P, etc. já são suficientemente baixos para não criar reações competitivas, principalmente com o O.

3.2.1 - REMOÇÃO DO NITROGÊNIO

3.2.1.1 - Termodinâmica

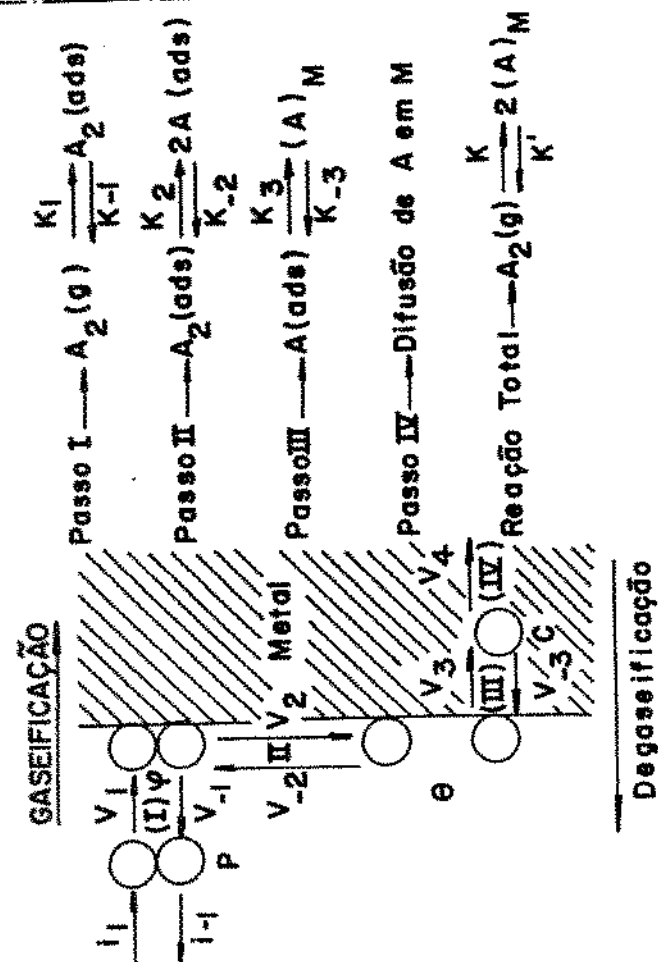
Para a formação da solução de N com Nb e Ta os seguintes passos são necessários (3.12) :

- 1) transporte das moléculas na fase gasosa;
- 2) adsorção e dissociação das moléculas de N_2 na superfície do metal;
- 3) transporte através da interface metal-gás;
- 4) difusão na rede metálica (no caso do estado sólido).

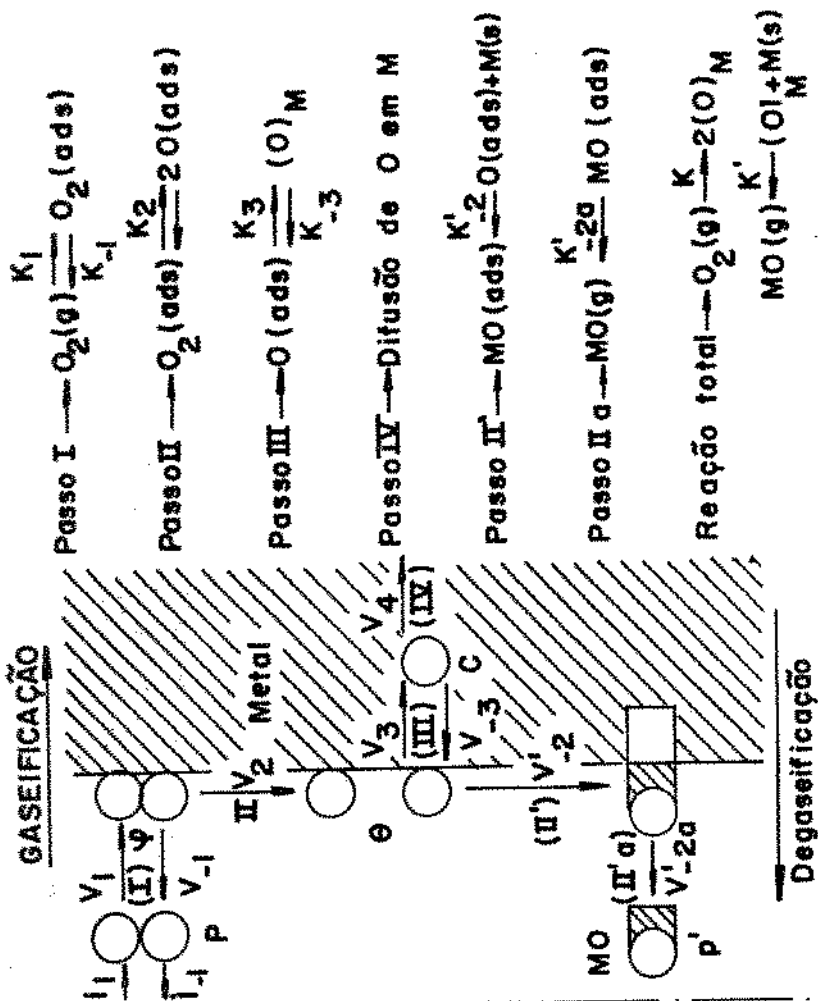
Na reação de degaseificação estes processos ocorrem na ordem inversa, como ilustrado na figura 3.3.

Quando as reações de degaseificação e gaseificação possuem as mesmas etapas, como ocorre para o caso dos sistemas Nb-N e Ta-N, verdadeiros equilíbrios podem ser estabelecidos entre a fase gasosa e a solução sólida- α . Equilíbrios com solução sólida ou gases com compostos metálicos são observados em extensas faixas de temperatura e pressão em H_2 , N_2 e monóxido de carbono (sistemas reversíveis).

Partes dos diagramas de fases de N com metais refratários podem ser estabelecidas pela medida da pressão de equilíbrio de N_2 com a fase solução sólida metal-N. Nas figuras 3.4 e 3.5 são



MECANISMO DE GASEIFICAÇÃO E DEGASEIFICAÇÃO PARA SISTEMAS REVERSÍVEIS (N_2 , H_2 , CO).



MECANISMO DE GASEIFICAÇÃO E DEGASEIFICAÇÃO PARA SISTEMAS IRREVERSÍVEIS (O_2).

Figura 3.3 – Mecanismos de Interação Nb-gás-Ta-gás para Sistemas Reversíveis e Irreversíveis.

FONTE: REF. 3.18

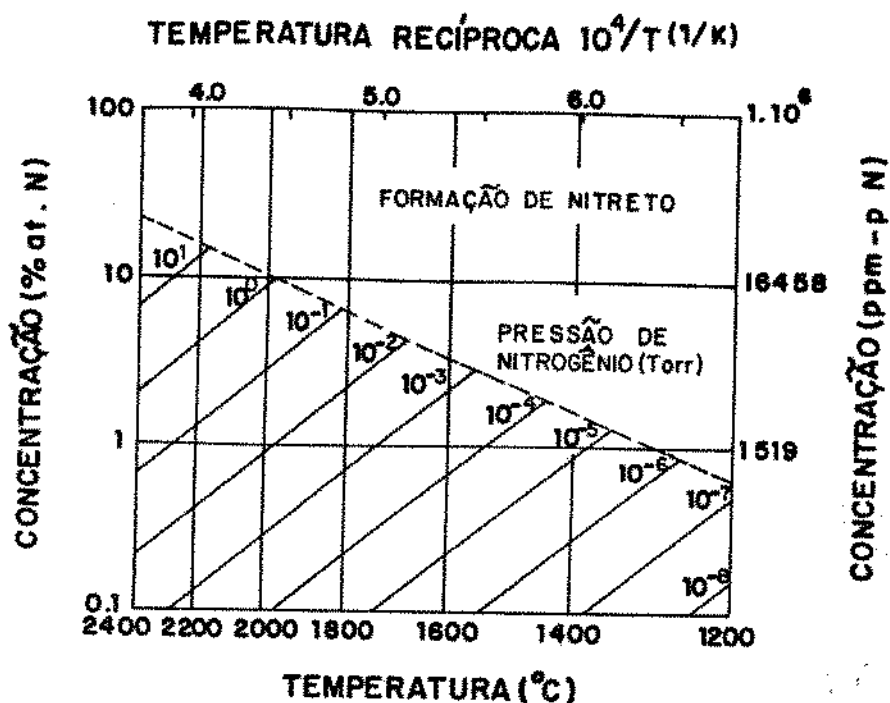


FIGURA 3.4 - CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO x TEMPERATURA (PRESSÕES CONSTANTES) NO SISTEMA Nb-N. FONTE: REF. 3.13

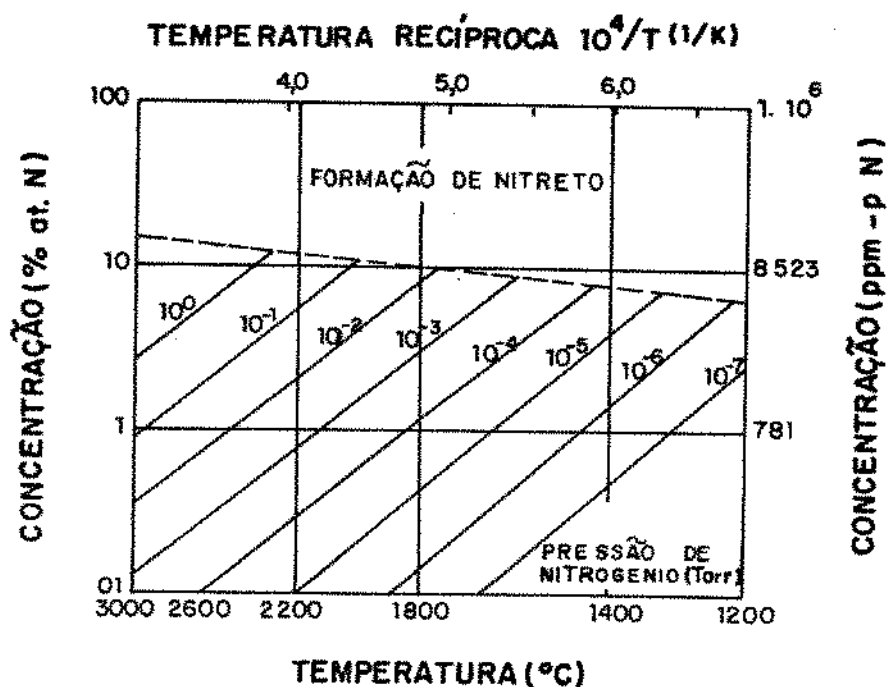


FIGURA 3.5 - CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO x TEMPERATURA (PRESSÕES CONSTANTES) NO SISTEMA Ta-N. FONTE: REF. 3.13

mostradas as evoluções da concentração de N de equilíbrio, em função da temperatura a pressões constantes, para os sistemas Nb-N e Ta-N (3.13). A partir destes gráficos podemos determinar qual a concentração de N o Nb e o Ta terão quando tratados por um longo período de tempo em N_2 a uma dada pressão de N_2 ou qual o mínimo teor de gás que pode ser alcançado durante um processo de degaseificação. As figuras também indicam as temperaturas e pressões nas quais uma camada de nitreto é formada na superfície. Na tabela 3.3 são dadas as expressões que relacionam a concentração de N no Nb e no Ta após tratamento por um longo período de tempo em função da pressão de N_2 e da temperatura do material.

As reações de solução de N em Nb e Ta sendo exotérmicas ($\Delta H < 0$), os tratamentos de degaseificação em vácuo são mais efetivos para o Nb e o Ta em altas temperaturas. Para o caso dos metais do grupo VI A as reações são endotérmicas ($\Delta H > 0$) (3.14).

O Nb e o Mo formam soluções sólidas em toda a faixa de composição. A figura 3.6 indica que há uma variação contínua de ΔH do valor negativo para reações exotérmicas do binário Nb-N solução sólida para valores positivos das reações endotérmicas em Mo-N solução sólida. Investigações no ternário Mo-W-N solução sólida entre 0 e 20 %at. também mostraram um contínuo aumento dos valores de ΔH com o aumento do teor de W (figura 3.6) (3.14, 3.15).

O calor de formação da solução de Nb com N é igual a $-42.5 \text{ kcal}/\frac{1}{2} \text{ mol } N_2$, o do Ta com N de $-43.5 \text{ kcal}/\frac{1}{2} \text{ mol } N_2$ (3.14). Como o Nb e o Ta formam uma solução sólida em toda a faixa de composição (figura 2.4), é de se esperar tendo em vista o exposto anteriormente que o calor de formação da solução de Nb-Ta com N esteja entre os valores dados acima.

A figura 3.7 mostra a solubilidade de N na temperatura de fusão do Nb (sólido e líquido) como função da pressão parcial de N_2 (3.16). Pode-se observar que para uma dada pressão parcial de N_2 a concentração de N no líquido é maior que no sólido.

A solubilidade de N em Nb líquido pode ser calculada como função da temperatura e pressão parcial de N_2 a partir da seguinte expressão (3.17) :

TABELA 3.3 - EQUAÇÕES DE EQUILÍBRIO E ESTADO ESTACIONÁRIO
PARA SOLUÇÕES SÓLIDAS DE Nb E Ta EM VÁRIAS
ATMOSFERAS GASOSAS.

FONTE : REF. 3.14

ESPÉCIE	METAL	EQUILÍBRIO, c EM % at, p EM Torr, T EM K	AG° EM Cal
$\frac{1}{2} N_2$	Nb	$LOG C_N = \frac{1}{2} LOG P_{N_2} - 3,1 + 9300/T$	$- 42500 + 16,8 T$
	Ta	$LOG C_N = \frac{1}{2} LOG P_{N_2} - 2,6 + 9500/T$	$- 43500 + 14,4 T$
$\frac{1}{2} O_2$	Nb	$LOG C_O = \frac{1}{2} LOG P_{O_2} - 4,5 + 20200/T$	$- 92300 + 23,0 T$
	Ta	$LOG C_O = \frac{1}{2} LOG P_{O_2} - 4,1 + 19500/T$	$- 89000 + 21,1 T$
O	Nb	$LOG C_O = LOG P_O - 9,4 + 33400/T$	$- 152900 + 39,0 T$
	Ta	$LOG C_O = LOG P_O - 9,0 + 32700/T$	$- 149600 + 37,1 T$
CO	Nb	$LOG C_C + LOG C_O = LOG P_{CO} - 6,2 + 14700/T$	$- 67000 + 33,5 T$
	Ta	$LOG C_C + LOG C_O = LOG P_{CO} - 5,1 + 14200/T$	$- 65000 + 28,3 T$
CH ₄	Nb	$LOG C_C = LOG P_{CH_4} - 2 LOG P_{H_2} + 12,21 - 5270/T$	$+ 24100 - 34,4 T$
	Ta	$LOG C_C = LOG P_{CH_4} - 2 LOG P_{H_2} + 14,32 - 5030/T$	$+ 23000 - 43,1 T$
ESPÉCIE	METAL	ESTADO ESTACIONÁRIO	VALIDADE
O ₂	Nb	$LOG C_O = LOG P_{O_2} - 3,35 + 16700/T$	$(C_O < 0,4 \% \text{ at } O)$
	Ta	$LOG C_O = LOG P_{O_2} - 2,69 + 15000/T$	$(C_O < 2 \% \text{ at } O)$
H ₂ O	Nb	$LOG C_O = LOG P_{H_2O} - 5,07 + 19600/T$	$(C_O < 0,4 \% \text{ at } O)$
	Ta	$LOG C_O = LOG P_{H_2O} - 1,87 + 12000/T$	$(C_O < 2 \% \text{ at } O)$
OBS: Nb - O $\Rightarrow$ 0,4 % at O $\approx$ 690 ppm - p O Ta - O $\Rightarrow$ 2 % at O $\approx$ 1800 ppm - p O			

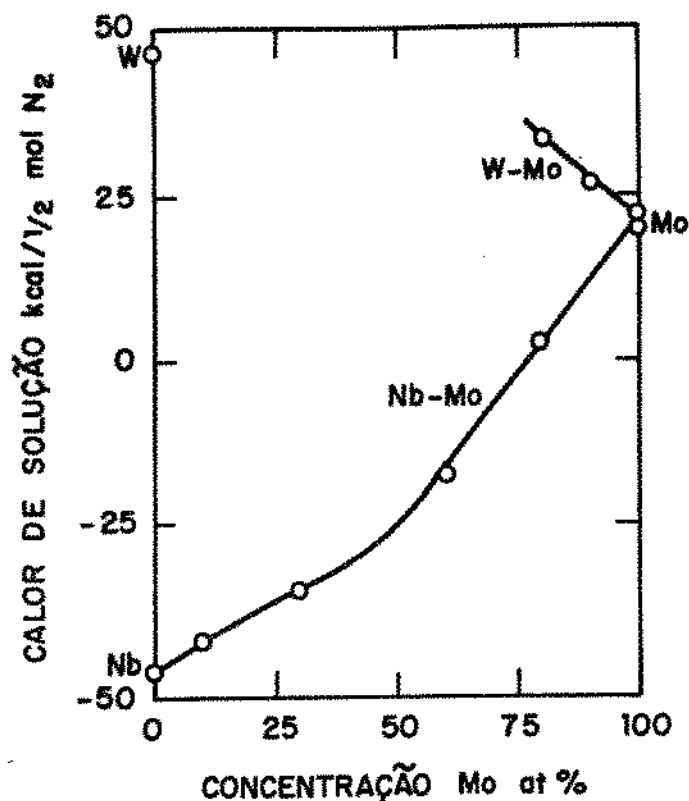


FIGURA 3.6 - CALOR DE SOLUÇÃO DE NITROGÊNIO EM Mo-Nb-N E Mo-W-N SOLUÇÕES SÓLIDAS.

FONTE : REF. 3.14

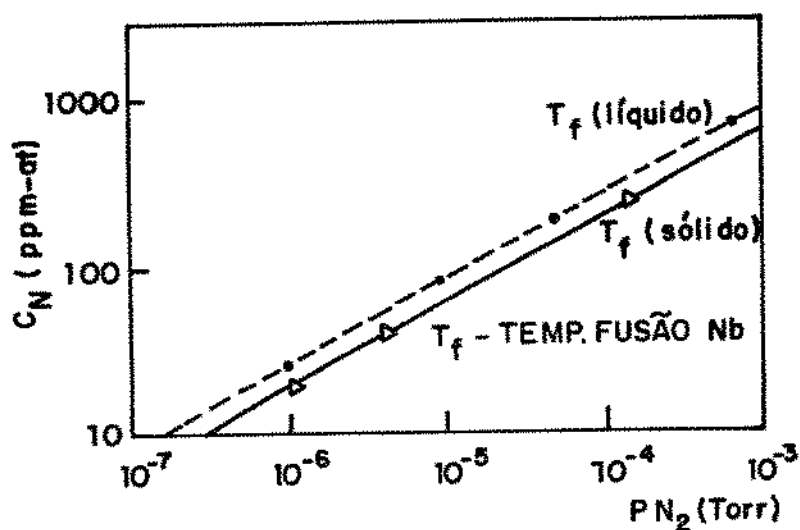


FIGURA 3.7 - (SISTEMA Nb - N) LOG PRESSÃO VERSUS LOG CONC. N NO PONTO DE FUSÃO DO NÍÓBIO.

FONTE : REF. 3.16

$$\log c_N = \frac{12330}{T} - 3.41 + \frac{1}{2} \log p_{N_2} (c_N \approx 2\% \text{ peso}) \quad (3.1)$$

c_N (% peso); T (K); p_{N_2} (atm)

Nas figuras 3.8 e 3.9 são mostradas as curvas de concentração de equilíbrio (% at. N e ppm-p N) em função da temperatura do material, nos sistemas Nb-N e Ta-N considerando uma pressão de N_2 na câmara de $6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Esta pressão foi calculada a partir da pressão total na câmara durante as 3^{as} fusões em FFE dos lingotes das ligas Nb-Ta produzidas neste trabalho (tabelas 3.5 e 3.6) e do valor da pressão parcial de N_2 numa câmara em condições de alto vácuo (tabela 3.2). Estas curvas foram obtidas a partir das equações de equilíbrio dos sistemas Nb-N e Ta-N (tabela 3.3 e equação 3.1). Pode ser observado o aumento da solubilidade de N em Nb na passagem do estado sólido para o estado líquido. Vemos que as concentrações de equilíbrio de N em Nb e N em Ta são próximas para temperaturas maiores que aquela correspondente ao ponto de fusão do nióbio. Para o caso do Nb no estado líquido e no seu ponto de fusão a concentração de equilíbrio é de 30 ppm-p. Foram obtidos (3.18) teores de N em Nb de 50 ppm-p após 3 fusões de Nb-ATR em FFE numa escala piloto.

Considerando o aumento da solubilidade de N em Nb no estado líquido podemos esperar um comportamento análogo para o Ta. Da figura 3.8 temos que a 3273 K (ponto de fusão do Ta) o teor de N de equilíbrio é de 10 ppm-p (no estado líquido o valor deve ser ligeiramente superior). Este valor é próximo do já obtido no refino de Ta em FFE (20 ppm-p) para uma pressão total dos gases na câmara da ordem de $1 \cdot 10^{-4}$ mbar (3.3, 3.19).

Foram obtidos (3.20) teores mais baixos de N em Nb (20 ppm-p) a partir da fusão de Nb-ATR em FFE com uma pressão total dos gases na câmara de $3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Assim, podemos atingir menores teores de N no Nb, Ta ou ligas Nb-Ta através da diminuição da pressão dos gases na câmara de fusão e/ou sobreaquecimento do líquido. Entretanto, isto implica no encarecimento do sistema de vácuo e/ou aumento das perdas de

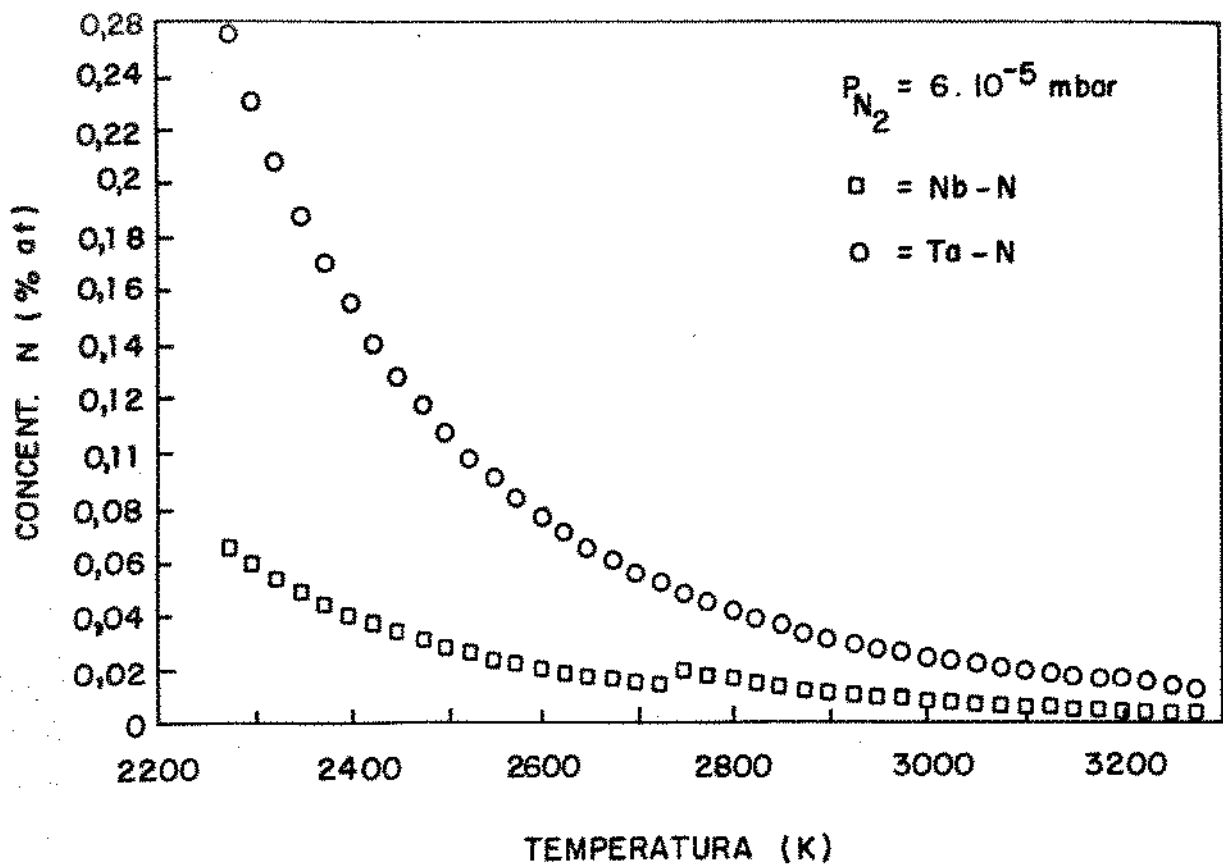


FIGURA 3.8 - CONCENTRAÇÃO DE EQUILIBRÍO (N) X TEMPERATURA
(SISTEMAS Nb-N E Ta-N)-PRESSÃO DE $N_2 = 6 \cdot 10^{-5}$ mbar
(CONC. N EM %at.)

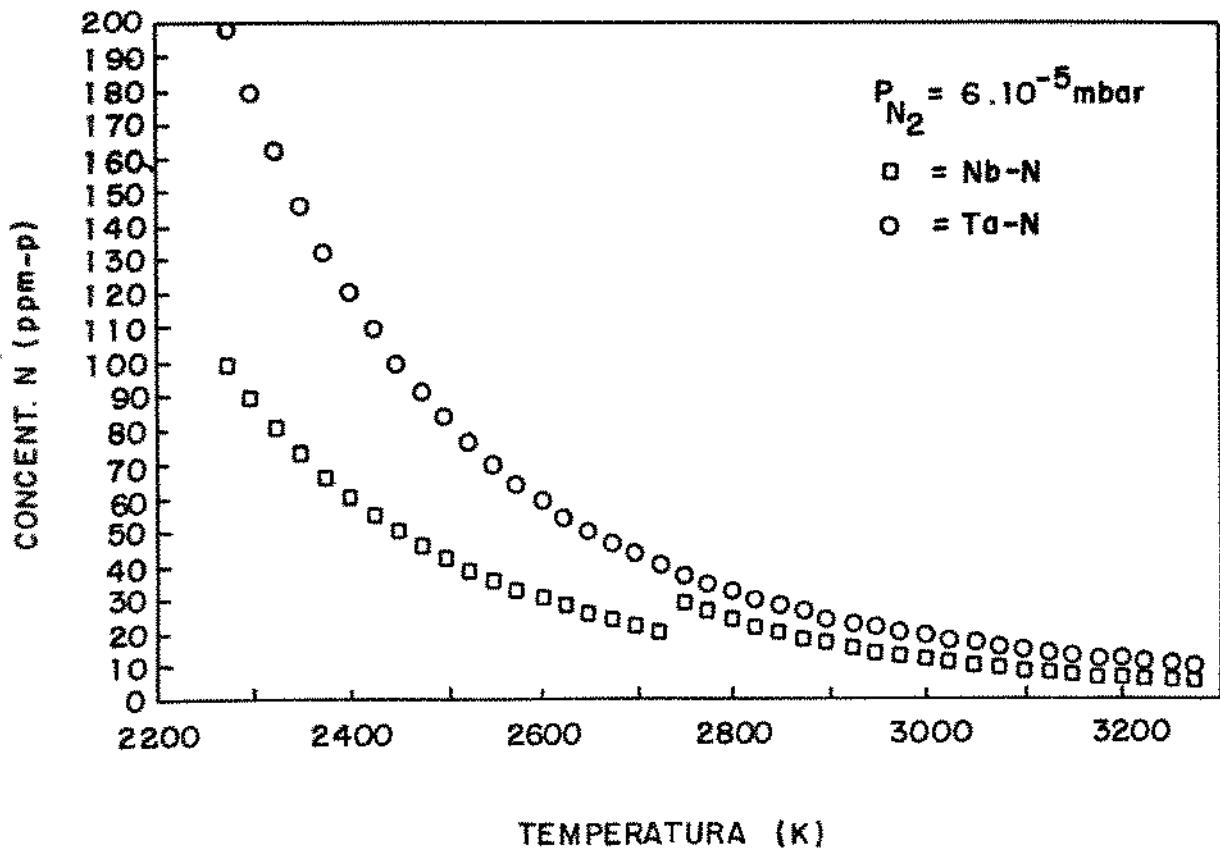


FIGURA 3.9 - CONCENTRAÇÃO DE EQUILIBRÍO (N) X TEMPERATURA
(SISTEMAS Nb-N E Ta-N)-PRESSÃO DE $N_2 = 6 \cdot 10^{-5}$ mbar
(CONC. N EM ppm-p)

metal durante as fusões.

3.2.1.2 - Cinética

A partir dos experimentos de degaseificação de N dos binários Nb-N e Ta-N (soluções sólidas) foram desenvolvidas equações cinéticas que permitem quantificar o teor de N em Nb e Ta em função dos seguintes parâmetros : concentração inicial do gás, massa da amostra, superfície da amostra, temperatura da amostra e tempo de tratamento. A tabela 3.4 apresenta estas equações e também as equações obtidas nos experimentos de gaseificação. Devido às baixas pressões nas câmaras onde foram realizados os experimentos, as equações de degaseificação não consideram a pressão de N_2 (gaseificação que ocorre simultaneamente) na câmara, ou seja, o sistema durante os experimentos estava muito distante das condições de equilíbrio (3.21, 3.22). Após um longo período de tempo de degaseificação a concentração de N no material deve tender para a concentração de equilíbrio ditada pelas condições físicas reinantes na câmara.

Para efeito comparativo foram traçadas as curvas das figuras 3.10 e 3.11 que mostram a evolução do teor de N em Nb e Ta com o tempo para as seguintes condições : amostra cilíndrica (diâmetro 1mm, comprimento 20 mm, $T = 2465^\circ\text{C}$, conc. inicial de N = 0.5 %at.. Nestas condições a velocidade de degaseificação de nitrogênio a partir do sistema Nb-N é maior (figura 3.11).

Experimentos de degaseificação de nitrogênio a partir de solução líquida Nb-N (3.17) mostraram que a reação de degaseificação é de segunda ordem com relação à concentração de nitrogênio (semelhante ao estado sólido). Isto significa que a velocidade de degaseificação decresce à medida que diminui o teor de N no material, o que pode ser visto nas figuras 3.10 e 3.11. A etapa lenta é a recombinação de átomos de N para formar moléculas de N_2 ou a desorção das moléculas de N_2 na superfície do líquido.

A principal diferença entre a degaseificação a partir do

TABELA 3.4 - EXPRESSÕES PARA A CINÉTICA DE GASEIFICAÇÃO E DEGASEIFICAÇÃO NOS SISTEMAS Nb-N, Ta-N, Nb-O, Ta-O.

FONTE: REF. 3.21

SISTEMA	LEIS DE GASEIFICAÇÃO E DEGASEIFICAÇÃO	Q (kcal/mol)	INTERVALO DA EXPERIÊNCIA
Nb-O (G)	$C = \left(\frac{F}{V}\right) 78,3 P_{O_2} / 1 + 1,31 \cdot 10^{-2} \cdot (7,15 \cdot 10^3/T) \cdot t$	14,2	1100 a 1800°C <1,5 % At.O
Ta-O (G)	$C = \left(\frac{F}{V}\right) 78,3 P_{O_2} / 1 + 1,11 \cdot 10^{-2} \cdot (5,80 \cdot 10^3/T) \cdot t$	11,3	1100 a 2000°C <1,0 % At.O
Nb-O (D)	$\log \frac{C}{C_0} = -\frac{F}{M} \cdot t \cdot 5,87 \cdot 10^{10} \cdot (-6,53 \cdot 10^4/T)$	130	1700 a 2050°C <1,0 % At.O
Ta-O (D)	$\log \frac{C}{C_0} = -\frac{F}{M} \cdot t \cdot 1,02 \cdot 10^{11} \cdot (-6,65 \cdot 10^4/T)$	132	1700 a 2200°C <0,5 % At.O
Nb-N (D)	$\frac{C_0}{C} = 1 + \frac{F}{M} \cdot C_0 \cdot t \cdot 8,4 \cdot 10^{10} \cdot (-6,25 \cdot 10^4/T)$	124	1630 a 1979°C <3,2 % At.N
Ta-N (D)	$\frac{C_0}{C} = 1 + \frac{F}{M} \cdot C_0 \cdot t \cdot 2,8 \cdot 10^{11} \cdot (-6,76 \cdot 10^4/T)$	134	1670 a 2170°C <6,5 % At.N

(G) GASEIFICAÇÃO; (D) DEGASEIFICAÇÃO; C CONC. EM t(%At); C₀ CONC. INICIAL(%At); t TEMPO DE REAÇÃO (min); F SUPERF. DA AMOSTRA (cm²); V VOL DA AMOSTRA (cm³); M MASSA (g); T (K)

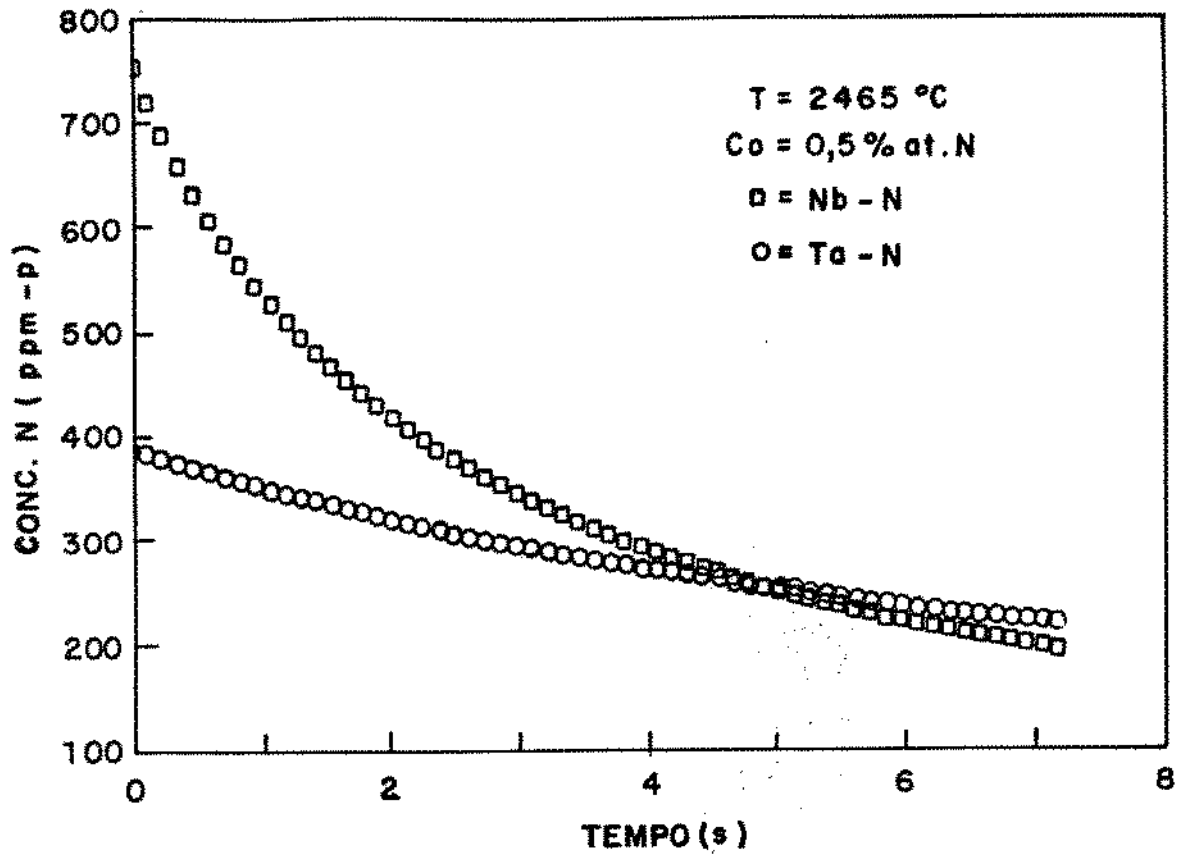


FIGURA 3.10 - EVOLUÇÃO DO TEOR DE N (ppm-p) COM O TEMPO DE TRATAMENTO (SISTEMAS Nb-N e Ta-N)

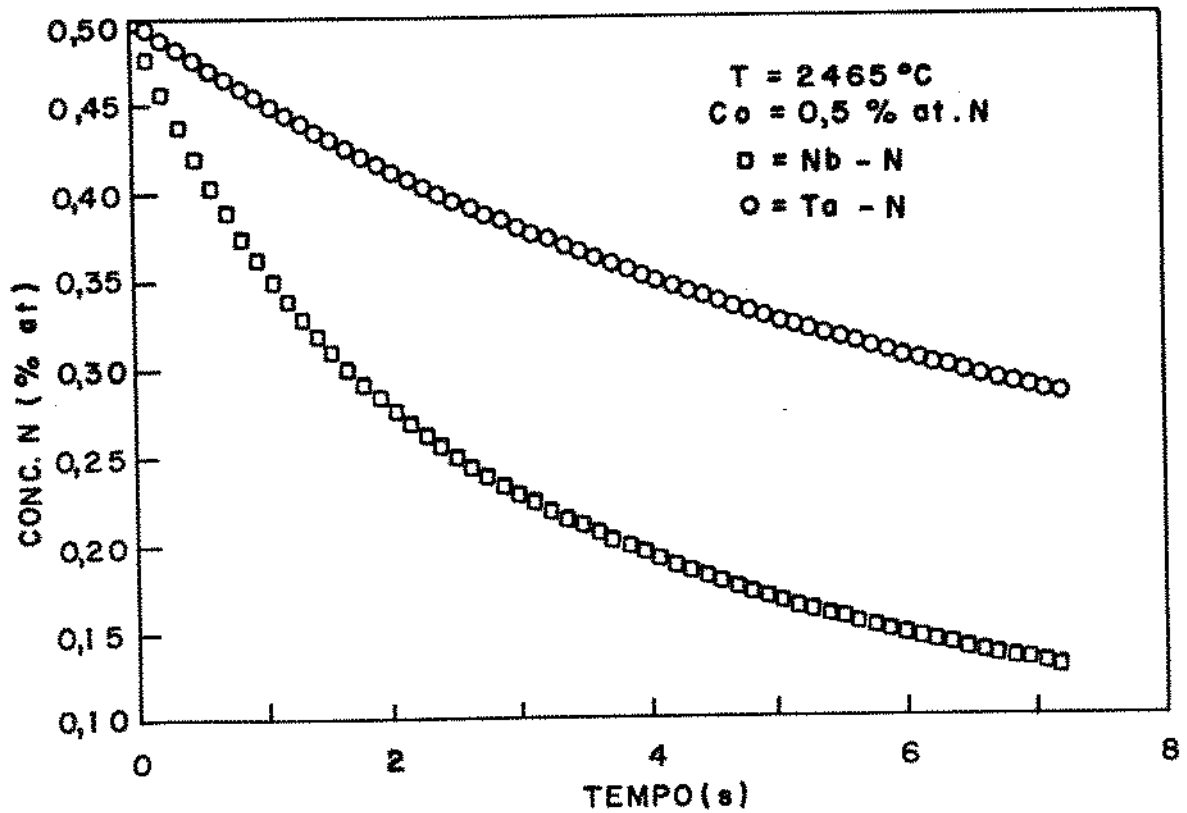


FIGURA 3.11 - EVOLUÇÃO DO TEOR DE N (% at.) COM O TEMPO DE TRATAMENTO (SISTEMAS Nb-N e Ta-N)

estado sólido ou líquido é que o transporte a partir do interior para a superfície no estado sólido obedece às leis de difusão enquanto que o transporte das impurezas no caso do líquido ocorre via fluxo hidrodinâmico. Portanto, as velocidades dos processos de degaseificação tendem a aumentar significativamente (3.16). Os mecanismos de degaseificação são esperados ser idênticos àqueles já mostrados para o estado sólido (3.3).

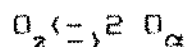
3.2.2 - REMOÇÃO DO OXIGÊNIO

3.2.2.1 - Termodinâmica

A maioria dos metais refratários tendem a formar óxidos voláteis os quais, na maioria das vezes, possuem maiores pressões de vapor que os respectivos metais. Brewer e Roseblatt (3.23) discutiram a possibilidade de purificação de metais contendo O por fusão à vácuo ou por destilação. A análise por eles feita é baseada em parâmetros termodinâmicos.

Para o caso dos sistemas Nb-O e Ta-O foi mostrado (3.24) que dependendo do teor inicial de O no metal, da temperatura e da pressão de O_2 ocorre a volatilização dos óxidos NbO, NbO_2 , TaO e TaO_2 e que esta volatilização pode levar a um abaixamento do teor de O no metal. O mesmo não ocorre para os metais do grupo IVA (Ti, Zr e Hf).

A remoção de O na forma molecular (O_2) praticamente não ocorre tendo em vista a baixa pressão de equilíbrio da reação seguinte ($\sim 10^{-10}$ Torr a 2000 °C):



Foi mostrado (3.25) que para os sistemas Nb-Al-O e Ta-Al-O a remoção de O ocorrerá principalmente pela evaporação do óxido Al_2O_3 , exceto para teores de Al muito baixos. Assim, é de se esperar que na 1ª fusão de Nb-ATR, Ta-ATR e ligas NbTa-ATR grande parte da desoxidação se deva à evaporação do óxido Al_2O_3 . A pressão do Al_2O_3 é maior que aquela do vapor de Al exceto para teores de Al

muito baixos.

A contribuição da desoxidação via Al_2O_3 já foi observada no refino de V-ATR por fusão em FFE (3.26).

Similar comportamento ocorre quando existe a presença de carbono em Nb e Ta. Há a formação do óxido CO preferencialmente ao NbO e TaO (3.27, 3.28).

Nunca é demais ressaltar que praticamente todo o O presente nos eletrodos aluminotérmicos de Nb-ATR, Ta-ATR e NbTa-ATR está associado às inclusões de Al_2O_3 (item 2.5).

É provável que nas 2^{as} e 3^{as} fusões o processo de desoxidação ocorra principalmente via volatilização dos óxidos NbO e TaO, tendo em vista que os teores de Al e O são esperados ser suficientemente baixos com base na experiência do refino de Nb-ATR (3.18). Ainda assim, pelo menos para o caso de 2^a fusão é necessário avaliar a forma em que se encontra o O no lingote após 1^a fusão. Foram observados glóbulos de Al_2O_3 em lingotes após 1^a fusão de Mo-ATR (3.29). Desta forma, os resultados obtidos nas interações Nb-O, Ta-O poderão ser aplicados ainda que com certas ressalvas quando o Nb, Ta ou liga NbTa tiverem um grau de pureza elevado (> 99.9 %).

No caso onde as reações de gaseificação e degaseificação são diferentes então estados estacionários podem ser estabelecidos sob condições experimentais específicas. Estes estados independentes do tempo são estabelecidos somente quando as taxas de gaseificação e as taxas de degaseificação são iguais. Sob tais condições o teor de gás da solução sólida ou líquido permanecem constantes. Estes estados estacionários foram observados ao tratar Nb e Ta em O_2 ou vapor d'água a altas temperaturas e baixas pressões. A tabela 3.3 mostra as expressões do teor de O em Nb e Ta sob condições de estado estacionário.

Para o estado estacionário há relações similares entre concentração, pressão e temperatura como para um verdadeiro equilíbrio termodinâmico. Nas figuras 3.12 e 3.13 são mostrados gráficos concentração de O versus temperatura (pressões constantes) para os sistemas Nb- O_2 e Ta- O_2 . As figuras 3.14 e 3.15 mostram gráficos semelhantes para os sistemas Nb- H_2O e Ta- H_2O .

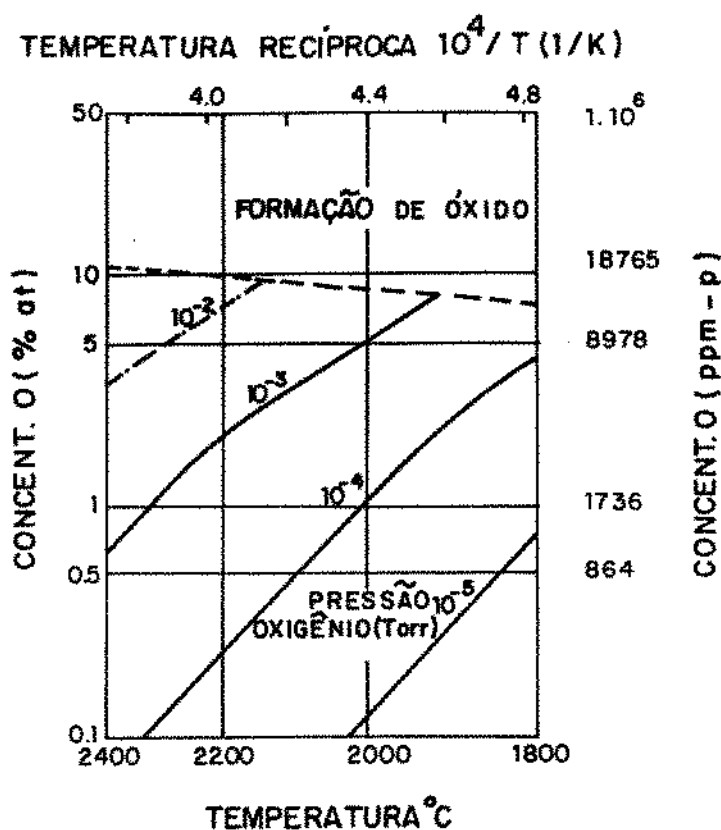


FIGURA 3.12 - CURVAS ISOBÁRICAS TEMPERATURA X CONCENTRAÇÃO (O) PARA ESTADOS ESTACIONÁRIOS NO SISTEMA Nb - O₂

FONTE: REF. 3.13

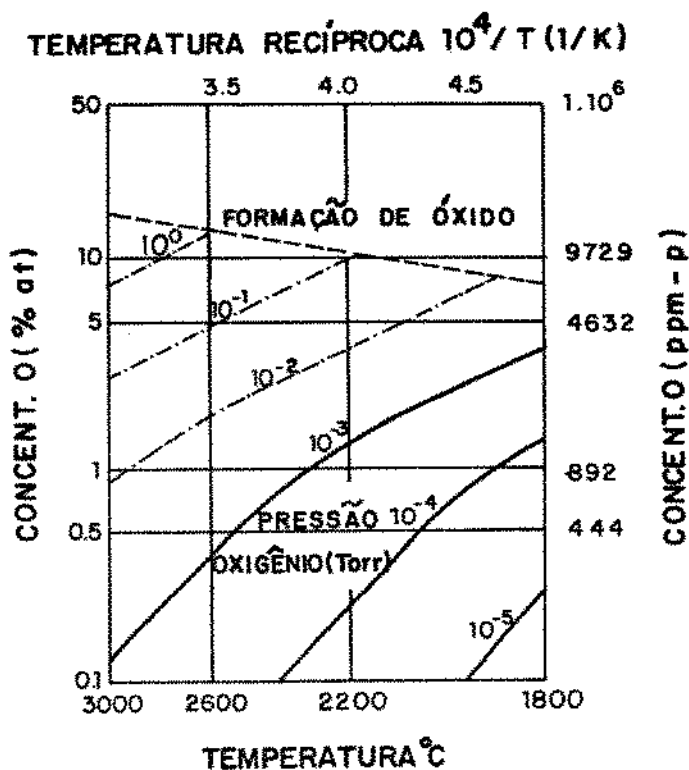


FIGURA 3.13 - CURVAS ISOBÁRICAS TEMPERATURA X CONCENTRAÇÃO (O) PARA ESTADOS ESTACIONÁRIOS NO SISTEMA Ta - O₂

FONTE: REF. 3.13

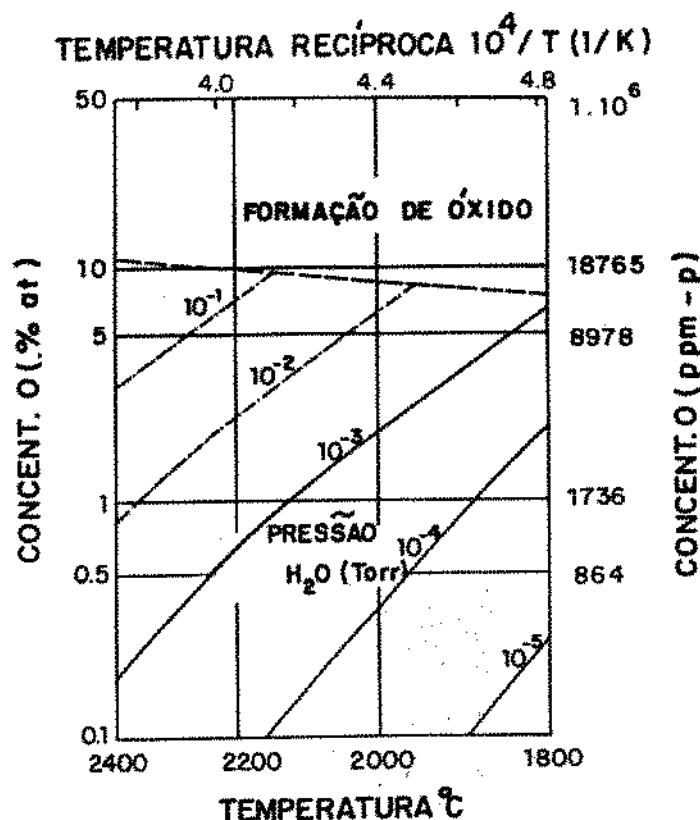


FIGURA 3.14 - CURVAS ISOBÁRICAS TEMPERATURA X CONCENTRAÇÃO (O) PARA ESTADOS ESTACIONÁRIOS NO SISTEMA Nb - H₂O
FONTE: REF. 3.13

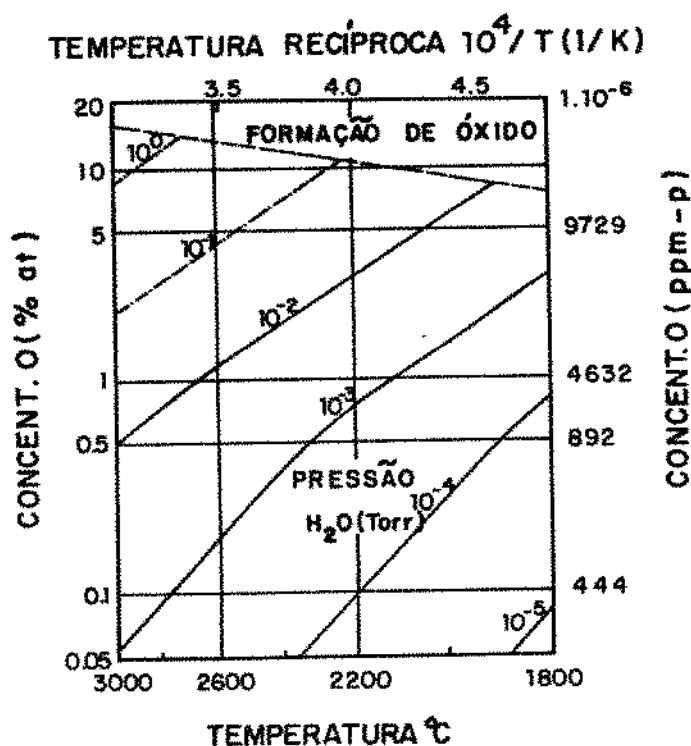


FIGURA 3.15 - CURVAS ISOBÁRICAS TEMPERATURA X CONCENTRAÇÃO (O) PARA ESTADOS ESTACIONÁRIOS NO SISTEMA Ta - H₂O
FONTE: REF. 3.13

Estas figuras indicam também as temperaturas e pressões nas quais uma camada de óxido é formada na superfície.

As figuras 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 dão os teores de O (estado estacionário) em função da temperatura para os sistemas Nb-O₂, Ta-O₂, Nb-H₂O e Ta-H₂O, para pressões de H₂O e O₂ numa câmara iguais às do nosso trabalho (item 3.4). Pode ser observado que para temperaturas maiores que aquela correspondente ao ponto de fusão do nióbio as concentrações de O de estado estacionário nos dois metais são próximas. A partir destas figuras tira-se que o teor de oxigênio de estado estacionário na temperatura de fusão do Nb (estado sólido) é de 22 ppm-p. Para o tântalo na sua temperatura de fusão (estado sólido) este valor é de 1.5 ppm-p.

Nota 3.1 - Nas figuras 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 as curvas correspondentes aos sistemas Nb-O₂ e Nb-H₂O foram extrapoladas para temperaturas maiores que aquela correspondente ao ponto de fusão do nióbio.

Foram obtidos teores de oxigênio de 130 ppm-p após refino de Nb (3.18) e teores de 16 ppm-p após refino de tântalo (3.19) por fusão em FFE.

A diferença marcante entre equilíbrio e estado estacionário é perceptível quando a perda de material do espécime é considerada. Em O₂ ou vapor d'água nós temos além da perda de metal por evaporação, a perda de metal na forma de NbO, TaO, NbO₂ e TaO₂ a partir das soluções de Nb-O e Ta-O. Esta evaporação de óxidos pode exceder a evaporação do metal puro por várias ordens de grandeza (3.13).

3.2.2 - Dinética

A cinética de remoção de oxigênio a partir de Nb-ATR, Ta-ATR e ligas NbTa-ATR é mais complexa que a remoção de nitrogênio tendo em vista as várias formas em que o oxigênio pode ser removido: óxidos de Al, Nb, Ta, P e Si. Entretanto, os resultados da cinética de desoxidação obtidos a partir dos binários Nb-O e Ta-O são importantes, já que nas fusões subsequentes à primeira o

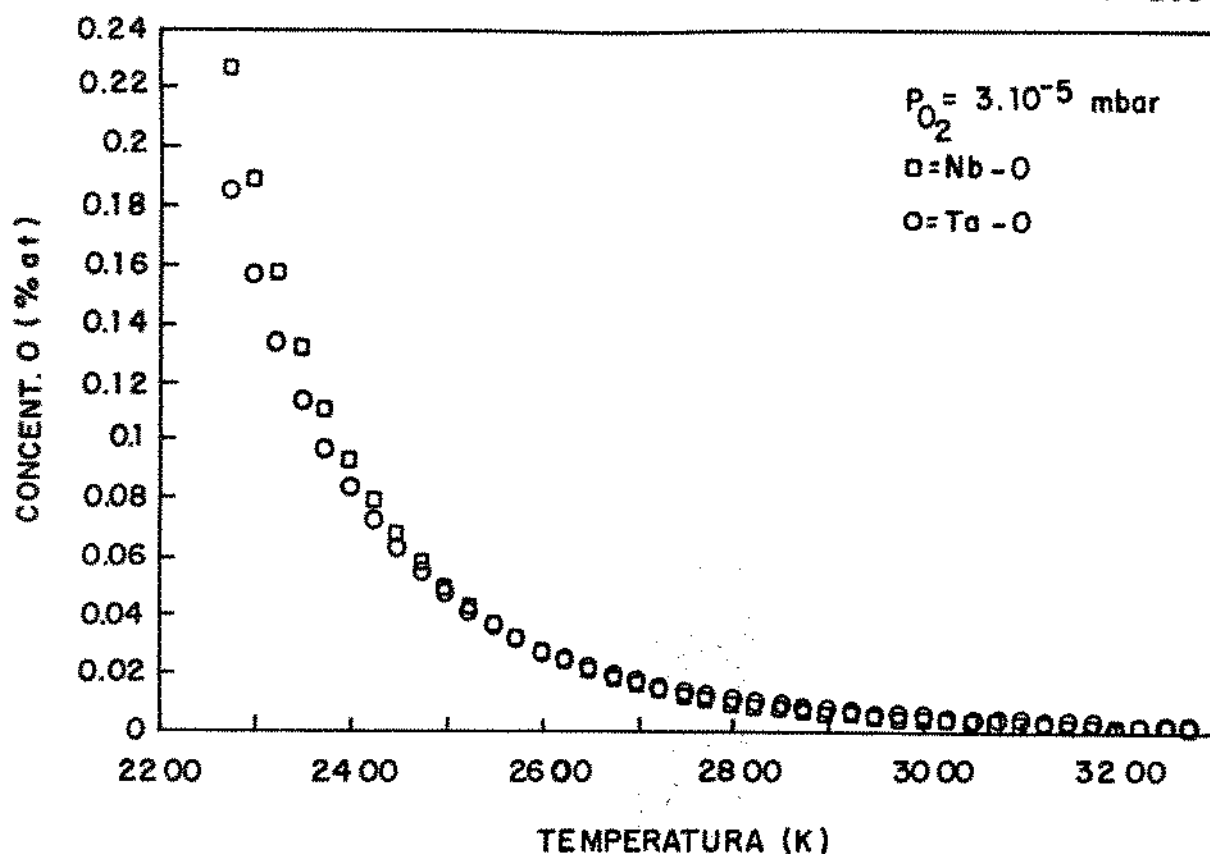


FIGURA 3.16 - CONCENTRAÇÃO DE ESTADO ESTAC. (O) X TEMPERATURA
(SISTEMAS Nb-O₂ E Ta-O₂) - PRESSÃO DE O₂ = $3 \cdot 10^{-5}$ mbar
(CONC. O EM % at)

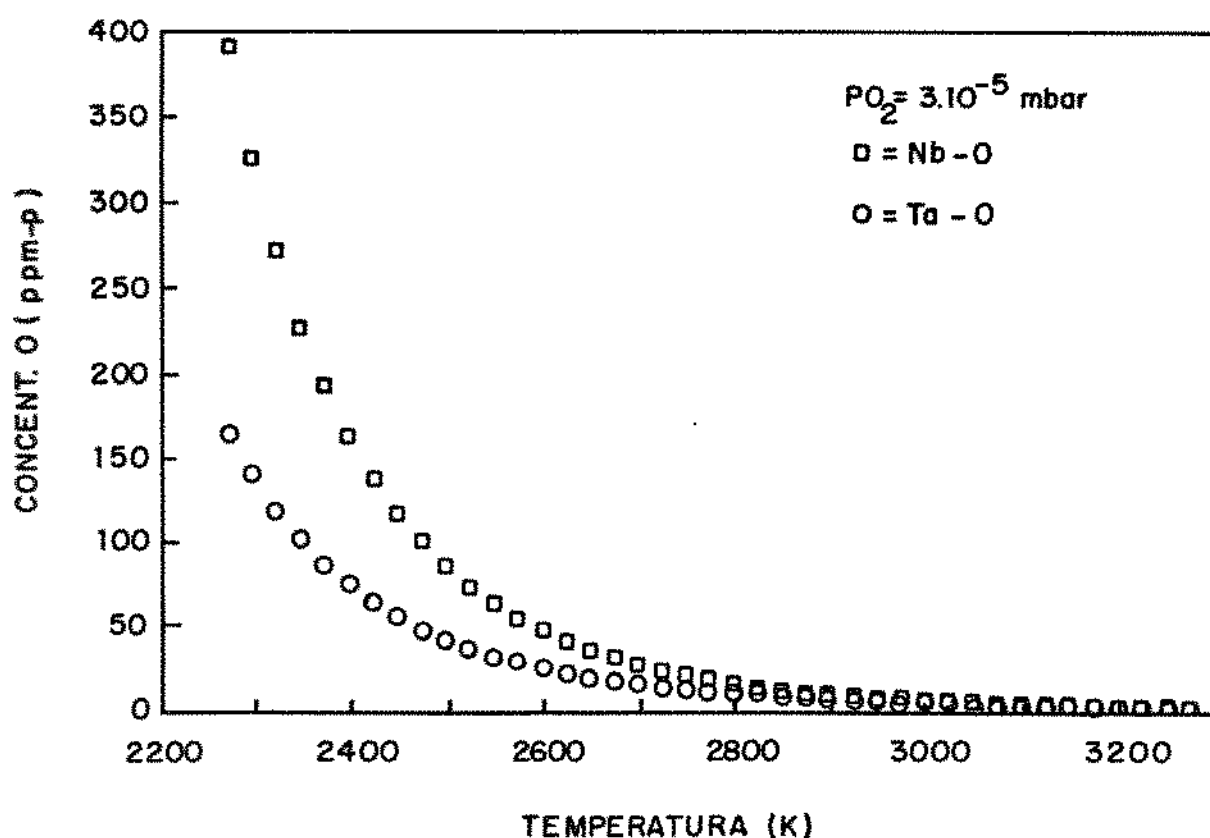


FIGURA 3.17 - CONCENTRAÇÃO DE ESTADO ESTAC. (O) X TEMPERATURA
(SISTEMAS Nb-O₂ E Ta-O₂) - PRESSÃO DE O₂ = $3 \cdot 10^{-5}$ mbar
(CONC. O EM ppm-p)

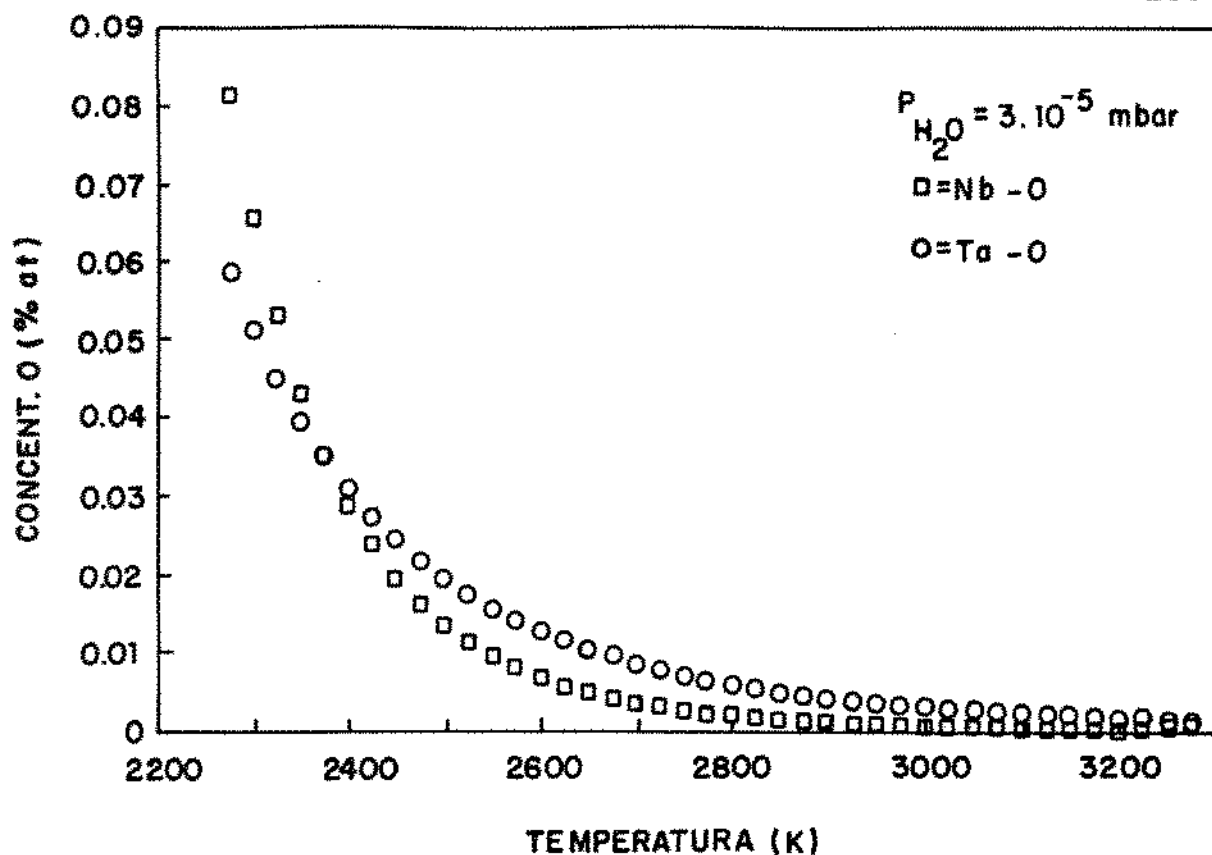


FIGURA 3.18 - CONCENTRAÇÃO DE ESTADO ESTAC. (O) X TEMPERATURA
(SISTEMAS Nb-H₂O E Ta-H₂O) - PRESSÃO H₂O = 3.10^{-5} mbar.
(CONC. O EM % at)

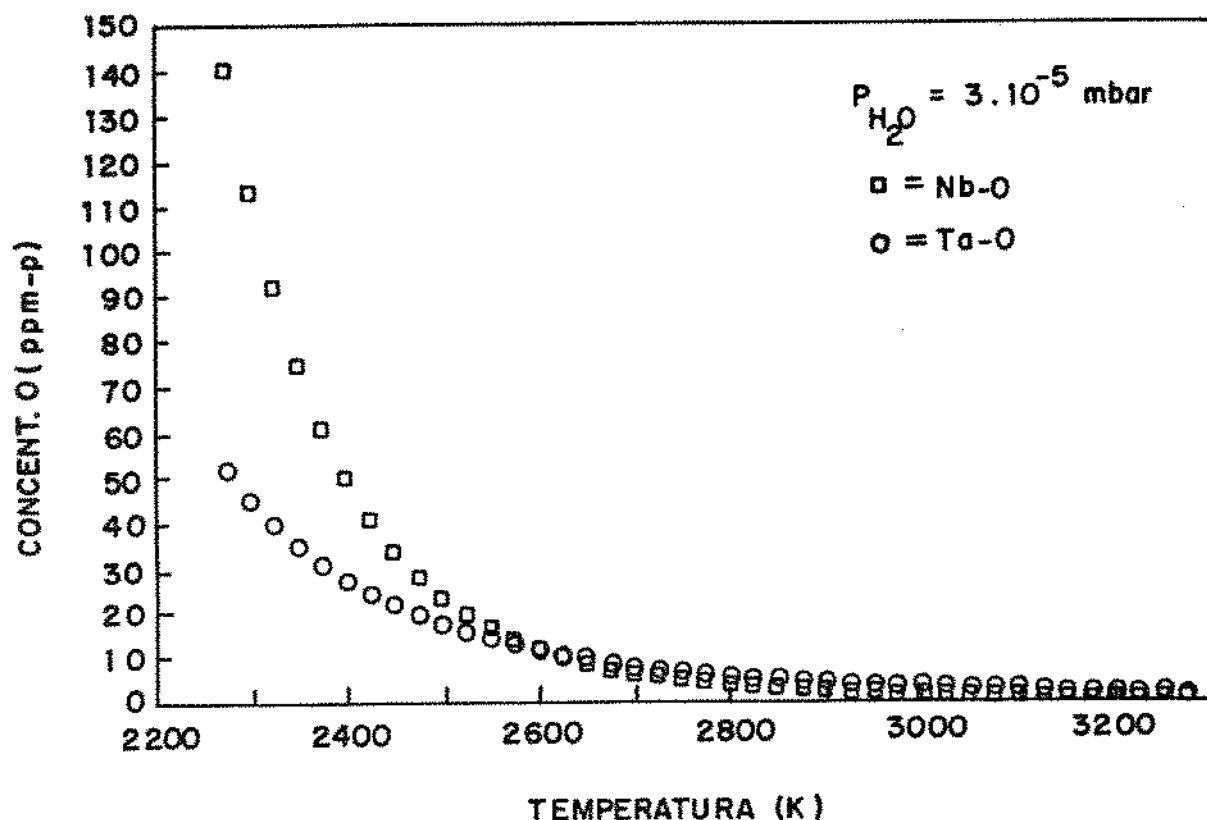


FIGURA 3.19 - CONCENTRAÇÃO DE ESTADO ESTAC. (O) X TEMPERATURA
(SISTEMAS Nb-H₂O E Ta-H₂O) - PRESSÃO H₂O = 3.10^{-5} mbar.
(CONC. O EM ppm-p)

material deve ser constituído essencialmente de Nb e/ou Ta.

Utilizando as equações da tabela 3.4, obtivemos as figuras 3.20 e 3.21 que dão a evolução do teor de O em Nb e Ta com o tempo de tratamento para as seguintes condições : diâmetro amostra 1 mm, comprimento 20 mm, concentração inicial de O de 0.5 %at., temperatura igual a 2465 °C. Pode ser visto que nestas condições as velocidades de desoxidação a partir dos binários Nb-O e Ta-O são próximas. A comparação da figura 3.21 com a figura 3.11 mostra que a velocidade de remoção de oxigênio a partir dos binários Nb-O e Ta-O é esperada ser maior que a velocidade de remoção de nitrogênio a partir dos binários Nb-N e Ta-N naquelas condições.

Considerando os teores de O em Nb e Ta em condições de estado estacionário e a cinética de degaseificação de O, podemos dizer que os teores de O normalmente obtidos após refino não são menores que os teores de N devido ao fato da concentração de O no material inicial ser bastante superior a concentração de N. Experimentos nos quais foram realizados 6 fusões em FFE a partir de Nb-ATR provam esta afirmação (3.20).

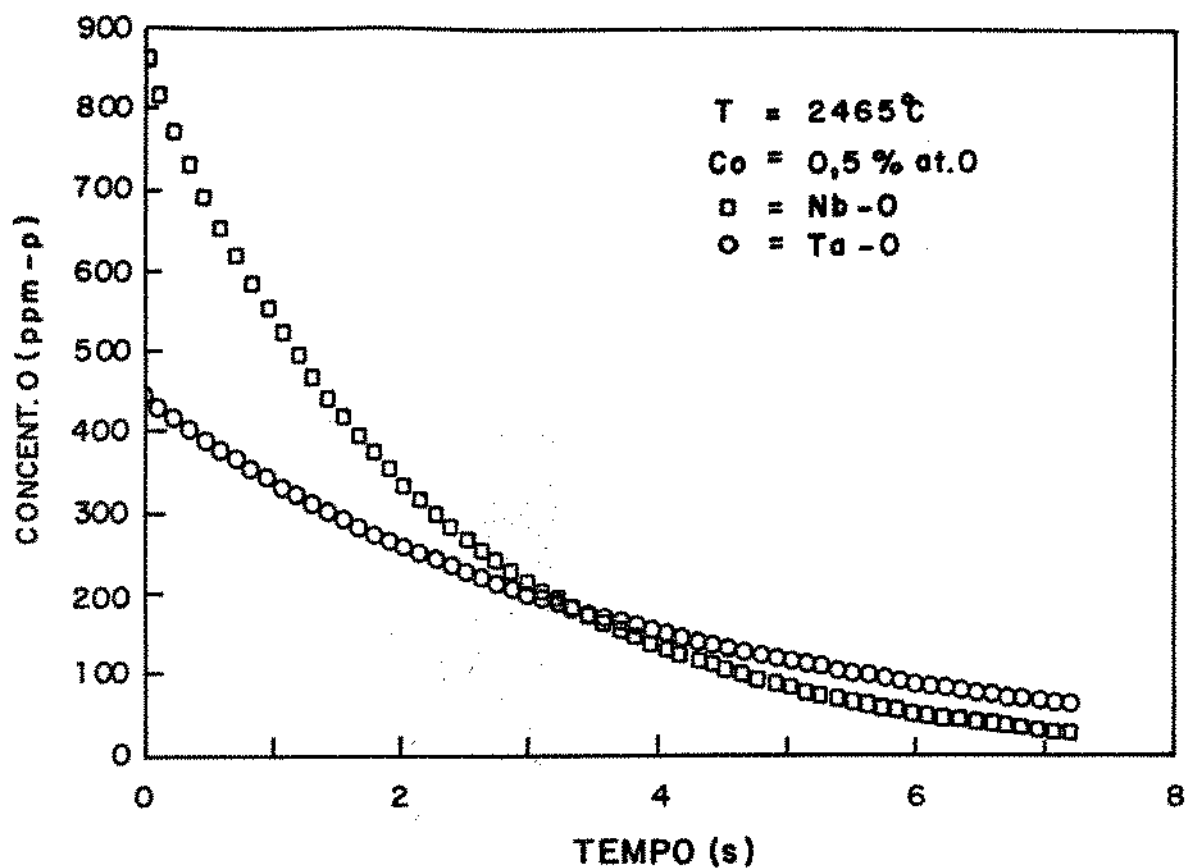


FIGURA 3.20 - EVOLUÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO (ppm-p) COM O TEMPO DE TRATAMENTO (SISTEMAS Nb-O E Ta-O)

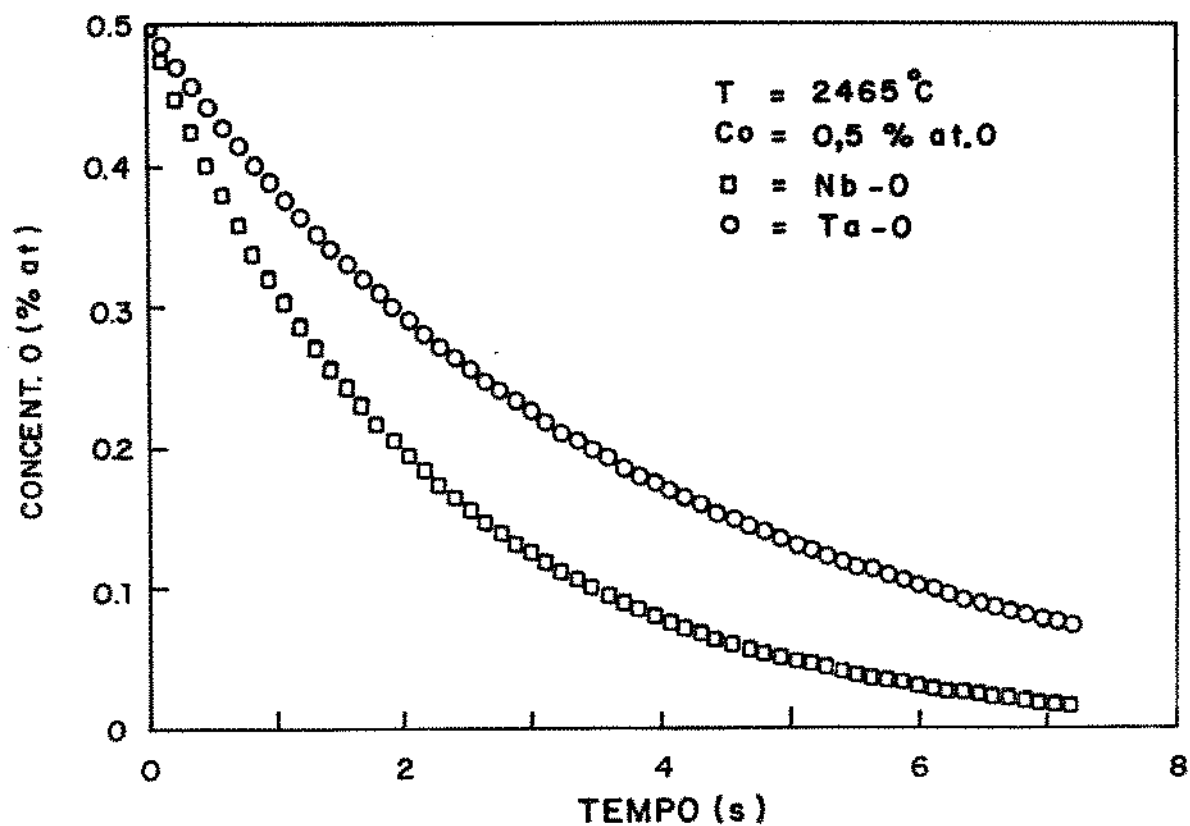


FIGURA 3.21 - EVOLUÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO (% at.) COM O TEMPO DE TRATAMENTO (SISTEMAS Nb-O E Ta-O)

3.3 - Desenvolvimento experimental

Na etapa de refino dos eletrodos aluminotérmicos foi utilizado um FFE da Leybold-Heraeus, tipo ES2/18/300, com dois canhões de 30 kV e potência total de 300 kW. A câmara de fusão foi mantida sob vácuo através de um conjunto de três bombas mecânicas e uma bomba difusora (20000 l/s). O vácuo nos canhões de feixe de elétrons foi obtido por uma bomba mecânica e duas bombas turbomoleculares (3.30). As tabelas 3.5 e 3.6 mostram os valores de alguns parâmetros de processo, das fusões para obtenção dos lingotes produzidos neste trabalho.

A figura 3.22 mostra um esquema do princípio de fusão por feixe de elétrons utilizado neste trabalho. A câmara de fusão é revestida com painéis de cobre refrigerados a água. Na parte superior da câmara ficam localizados os canhões e na parte inferior, ao centro, o suporte do cadinho e o cadinho de cobre refrigerado a água. Para a produção do lingote 1, obtido por fusões dos eletrodos I, II e III, utilizamos um cadinho de 100 mm de diâmetro e para a produção do lingote 2, obtido a partir do eletrodo IV, utilizamos um cadinho de 150 mm de diâmetro (item 2.5).

Foram realizadas três fusões sucessivas para a produção dos lingotes finais 1 e 2. Para a obtenção do lingote 1 de 1ª fusão, os eletrodos II, III e I foram alimentados nesta ordem e horizontalmente (1 - figura 3.22) para o interior da câmara em direção ao cadinho. Um dos feixes (3 ou 4 - figura 3.22) foi dirigido para o eletrodo e o outro foi focalizado no cadinho de forma a manter uma certa espessura de metal no estado líquido. O material proveniente do eletrodo gotejou sobre uma base de Nb inserida no cadinho, retraíndo-se a base à medida que o cadinho se enchia de metal líquido. Foram utilizadas bases de Nb comercialmente puro para a produção dos dois lingotes. Após resfriamento, o lingote obtido nesta primeira fusão foi suspenso verticalmente (5 - figura 3.22) e dirigido para o cadinho. Iniciou-se a segunda fusão agora com os feixes (3 e 4 - figura 3.22) atingindo o lingote vertical (5 - figura 3.22) numa mesma

TABELA 3.5 - PARÂMETROS DE PROCESSO NAS FUSÕES PARA OBTENÇÃO DO LINGOTE 1..

FUSÃO	PRESSÃO			CORRENTE DE EMISSÃO DO FEIXE		TENSÃO DE ACELERAÇÃO DO FEIXE	
	CÂMARA (10^{-4} mbar)	CANHÃO I (10^{-5} mbar)	CANHÃO II (10^{-5} mbar)	CANHÃO I (A)	CANHÃO II (A)	CANHÃO I (kV)	CANHÃO II (kV)
1ª	2,5	8,0	8,0	1,8	1,8	30	30
2ª	1,2	5,4	5,4	1,8	1,8	30	30
3ª	1,5	24,0	24,0	1,8	1,8	30	30

TABELA 3.6 - PARÂMETROS DE PROCESSO NAS FUSÕES PARA OBTENÇÃO DO LINGOTE 2..

FUSÃO	PRESSÃO			CORRENTE DE EMISSÃO DO FEIXE		TENSÃO DE ACELERAÇÃO DO FEIXE	
	CÂMARA (10^{-4} mbar)	CANHÃO I (10^{-5} mbar)	CANHÃO II (10^{-5} mbar)	CANHÃO I (A)	CANHÃO II (A)	CANHÃO I (kV)	CANHÃO II (kV)
1ª	2,4	40,0	44,0	4,0	4,0	30	30
2ª	2,3	38,0	38,0	4,0	4,0	30	30
3ª	1,5	33,0	28,0	4,0	4,0	30	30

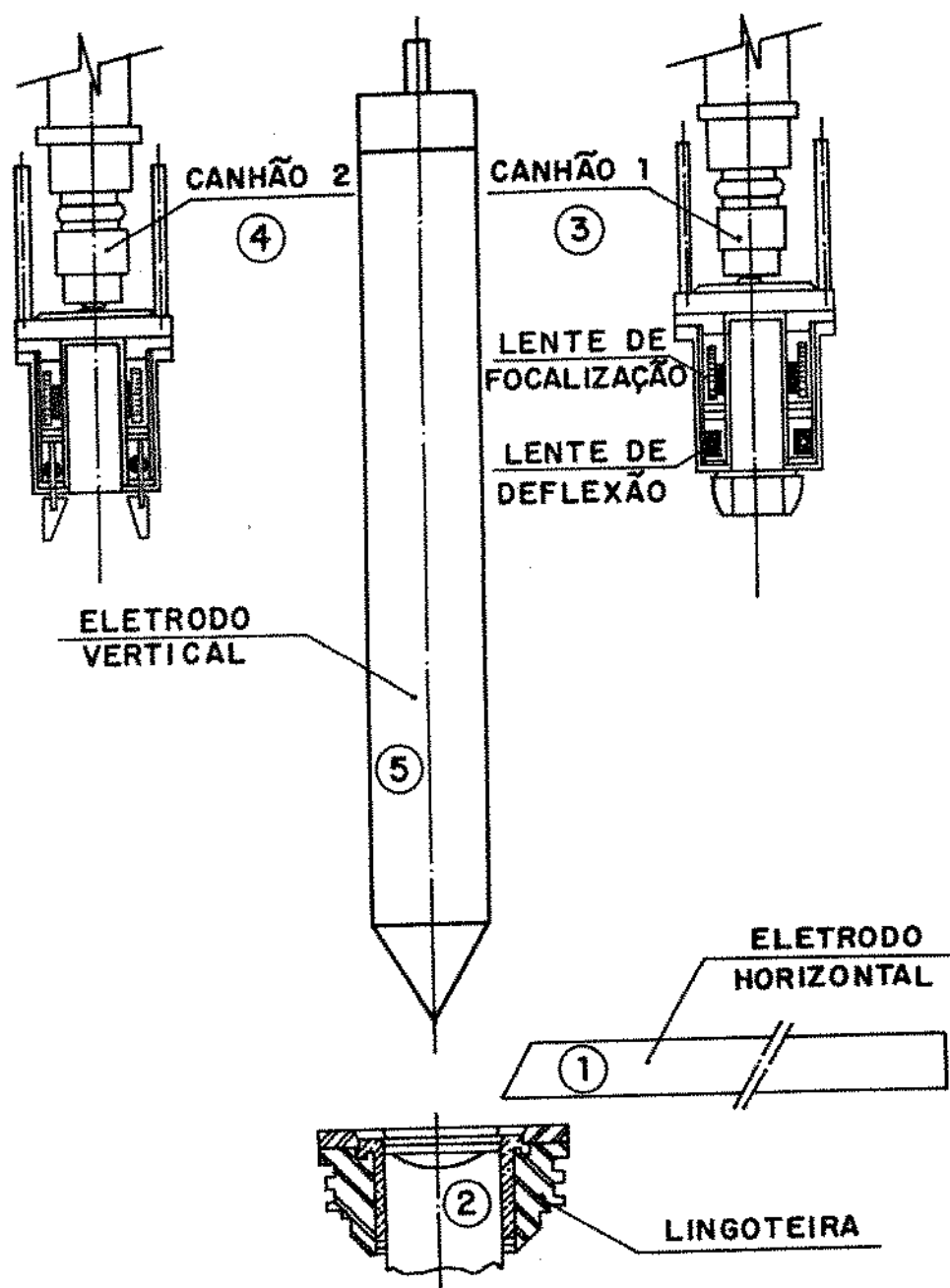


FIGURA 3.22 - ESQUEMA DO PROCESSO DE FUSÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS UTILIZADO

região. Durante a fusão o lingote girou em baixa rotação em torno do seu eixo longitudinal. O metal líquido gotejou no cadinho e foi lingotado como no caso da 1ª fusão. O procedimento para a 3ª fusão foi similar ao da 2ª fusão. Entre uma fusão e a fusão seguinte o forno foi aberto e efetuou-se a sua limpeza.

Como já citado anteriormente (item 2.4), para a produção do lingote 2 alimentamos o eletrodo IV verticalmente na 1ª fusão. As 2ª e 3ª fusões foram realizadas similarmente àquelas fusões do lingote 1.

Devido à configuração do processo de refino adotado pode-se perceber que o material contido na ponta do lingote de 1ª fusão irá constituir a porção que denominamos base do lingote de 2ª fusão e a ponta do lingote de 3ª fusão.

Os lingotes obtidos após cada fusão permaneceram no interior de uma lingoteira em atmosfera de argônio até o completo resfriamento. Em todas as fusões, os materiais de entrada (eletrodo/lingote e bases) e os materiais de saída (lingote, coroa, escória e sobra) foram pesados numa balança com precisão de 200 g. Por esta nomenclatura deve-se entender por escória o material que aderiu às paredes da câmara durante as fusões. A coroa corresponde ao material que ficou aderido na parte superior do cadinho após o término das fusões e aquele que se depositou na parte inferior da câmara. A sobra corresponde a uma parte do material alimentado que não foi fundido.

Durante as fusões o operador do forno controlou manualmente o lingotamento do material assim como os outros parâmetros de operação do forno. Nas 1ªs fusões ocorreu a formação de muita coroa na periferia do cadinho, de forma que em certos instantes o operador interrompia a alimentação de material e defletia o feixe de elétrons para retirar este material através da fusão do mesmo. As 2ªs e 3ªs fusões ocorreram de maneira contínua, sem geração de coroa e o operador simplesmente controlou o lingotamento do material.

Após cada fusão foram retiradas amostras das regiões da ponta, meio e base dos lingotes, para análises químicas de Nb, Ta, Al, Fe, O e N. As técnicas utilizadas nas análises químicas

quantitativas destes elementos foram as mesmas enunciadas no item 2.4.5.2.

Os valores de dureza Vickers (HV 10) dos lingotes 1 e 2 foram medidos nos lingotes de 2^{as} e 3^{as} fusões nas regiões da ponta, meio e base. Os valores de dureza dos lingotes de 1^{as} fusões não foram medidos tendo em vista às dificuldades de se obter uma superfície adequadamente preparada para as medidas.

Dos lingotes de 3^{as} fusões foram retiradas seções transversais das pontas, para avaliarmos a distribuição dos tamanhos de grãos naquelas seções. Para revelar tal estrutura de grãos, a amostra foi usinada, lixada até granulometria 320 μm e em seguida atacada com uma solução constituída de $\text{HF}(70\%-2\text{v})$: $\text{HNO}_3(65\%-2\text{v})$: $\text{H}_2\text{O}(1\text{v})$. O método de medida dos tamanhos de grãos consistiu em se traçar linhas retas ao longo de diâmetros nas seções transversais e em seguida medir as distâncias entre dois interceptos consecutivos com os contornos de grão.

Após 3^a fusão retiramos uma amostra da ponta do lingote 1 para observações por microscopia óptica e análises por difração de raios X. Os equipamentos utilizados para as medidas de dureza, observações microscópicas e análise por difração de raios X foram os mesmos relatados no item 2.4.5.2.

Após as 3^{as} fusões as superfícies laterais dos lingotes 1 e 2 foram usinadas e realizou-se o teste de líquido penetrante com o objetivo de avaliar a existência ou não de trincas superficiais. Não se detectou tais trincas e em seguida procedeu-se o corte das bases dos lingotes.

O lingote 1 após 3^a fusão foi deformado plasticamente por forjamento a frio em matriz aberta nas instalações da Eletrometal (Campinas - SP). A deformação total em área foi de 76 %. A partir da placa forjada retiramos chapas de dimensões 80 x 37 x 7 mm que em seguida foram laminadas a frio até uma espessura de 0.9 mm para obtenção dos corpos de prova para os testes de corrosão (item 4.2). Esta espessura foi atingida sem a realização de tratamentos térmicos intermediários.

3.4 - Resultados e discussão

Nas fusões subsequentes à primeira é normal uma diminuição da pressão dos gases na câmara, devido a uma diminuição da taxa global de evaporação (tabelas 3.5 e 3.6). A partir da tabela 3.3 e da equação 3.1 concluímos que menores valores da pressão total dos gases na câmara permitem teoricamente atingir-se menores teores de O e N nas ligas NbTa. Nas fusões para produção do lingote 1 foram utilizadas potências menores que aquelas para produção do lingote 2 (tabelas 3.5 e 3.6). Isto decorre do fato de que para a produção do lingote 2 utilizamos um cadinho de 150 mm de diâmetro, enquanto que para a produção do lingote 1 utilizamos um cadinho de 100 mm de diâmetro. As fusões em cadinhos de maiores diâmetros implicam em maiores perdas de calor (3.16).

As tabelas 3.7 e 3.8 apresentam os balanços de massas das fusões para a produção dos lingotes 1 e 2. Podemos observar valores positivos e negativos para a variável Δm , definida na própria tabela. Estes valores podem ser explicados considerando-se os seguintes fatos :

- . o sistema não é fechado;
- . foi utilizada uma balança com precisão de 200 g para a pesagem dos materiais;
- . a limpeza da câmara após cada fusão não é perfeita;
- . não foram computadas as massas das amostras retiradas para análise química.

A tabela 3.9 mostra os tempos despendidos nas fusões para produção dos lingotes 1 e 2. Na tabela 3.10 são dados os valores de velocidades de fusões e energias específicas das fusões para a produção dos lingotes 1 e 2. Os valores de velocidades de fusões foram obtidos a partir das seguintes expressões :

$$v_f = \frac{m_f}{t_f} \quad [3.2]$$

e

$$m_f = m_{e/l} - m_s \quad [3.3]$$

TABELA 3.7 - BALANÇO DE MASSA DAS FUSÕES NA OBTENÇÃO DO LINGOTE 1.

FUSÃO	MASSAS DE ENTRADA(kg)		MASSAS DE SAÍDA (kg)				Δm^* (kg)
	Eletrodo/Lingote	Base	Lingote + Base	Coroa	Escória	Sobra	
1ª FUSÃO	28,8	8,8	30,8	2,6	3,4	0	-0,8
2ª FUSÃO	30,8	9,4	30,0	—	0,4	10,8	+1,0
3ª FUSÃO	30,0	11,0	30,2	—	0,8	9,0	+1,0

* $\Delta m = \Sigma \text{ MASSAS DE SAÍDA} - \Sigma \text{ MASSAS DE ENTRADA}$

TABELA 3.8 - BALANÇO DE MASSA DAS FUSÕES NA OBTENÇÃO DO LINGOTE 2.

FUSÃO	MASSAS DE ENTRADA (kg)		MASSAS DE SAÍDA (kg)				Δm^* (kg)
	Eletrodo/Lingote	Base	Lingote + Base	Coroa	Escória	Sobra	
1ª FUSÃO	109	17,8	73,8	26,0	16,4	10,8	+0,2
2ª FUSÃO	73,8	20,2	70,6	—	1,4	20,0	- 2
3ª FUSÃO	70,6	19,8	69,8	—	1,2	19,0	-0,4

* $\Delta m = \Sigma \text{ MASSAS DE SAÍDA} - \Sigma \text{ MASSAS DE ENTRADA}$

TABELA 3.9 - TEMPOS DESPENDIDOS NAS FUSÕES PARA PRODUÇÃO DOS LINGOTES 1 E 2

LINGOTE	FUSÃO	TEMPO DE FUSÃO (h)
LINGOTE 1	1ª F	2,50
	2ª F	1,50
	3ª F	1,83
LINGOTE 2	1ª F	6,17
	2ª F	1,67
	3ª F	1,75

TABELA 3.10 - VALORES CALCULADOS DE VELOCIDADE DE FUSÃO E ENERGIA ESPECÍFICA NAS FUSÕES PARA PRODUÇÃO DOS LINGOTES 1 E 2

PARÂMETRO	LINGOTE 1			LINGOTE 2		
	1ª F	2ª F	3ª F	1ª F	2ª F	3ª F
VELOCIDADE DE FUSÃO (kg/h)	12,15	13,13	11,48	15,92	32,22	29,49
ENERGIA ESPECÍFICA (kwh/kg)	9,38	8,10	9,41	15,08	7,50	8,14

onde :

v_f = velocidade de fusão (kg/h)

m_f = massa fundida (kg)

t_f = tempo de fusão (h)

$m_{e/l}$ = massa do eletrodo/lingote alimentado (kg) (1ª coluna das tabelas 3.7 e 3.8)

m_s = massa da sobra (kg)

As velocidades de fusões utilizadas foram baseadas nas velocidades usadas para refino de Nb-ATR no mesmo FFE onde foi realizado este trabalho (3.18).

Os valores de energia específica foram obtidos a partir da seguinte expressão :

$$E_e = \frac{(V_1 \times i_1 + V_2 \times i_2)}{m_f} \times t_f \quad [3.4]$$

onde :

E_e = energia específica (kWh/kg)

V_1 = tensão de aceleração do feixe do canhão 1 (kV)

V_2 = tensão de aceleração do feixe do canhão 2 (kV)

i_1 = corrente elétrica de emissão do canhão 1 (A)

i_2 = corrente elétrica de emissão do canhão 2 (A)

m_f = massa fundida (kg)

t_f = tempo de fusão (h)

Pode-se mostrar que estes valores de energias específicas são mais altos que a energia teórica necessária para fundir a massa de liga que dispunhamos. De fato, o objetivo não era apenas fundir o material mas refiná-lo, o que implicava em mantê-lo no estado líquido por um período de tempo suficiente para que as reações de refino ocorressem, o que tende a aumentar o consumo de energia nas fusões.

As tabelas 3.11 e 3.12 mostram os resultados das análises químicas de amostras dos lingotes 1 e 2 após cada fusão no FFE. A

TABELA 3.11 - ANÁLISE QUÍMICA DOS LINGOTES APÓS CADA FUSÃO
NA OBTENÇÃO DO LINGOTE 1.

AMOSTRA	% PESO Nb	% PESO Ta	ALUMÍNIO ppm	OXIGÊNIO ppm	NITROGÊNIO ppm	FERRO ppm	Σ % peso elementos	
1ª FUSÃO	P	81,3	18,4	55	575	126	670	99,84
	M	79,9	19,7	436	885	142	710	99,82
	B	80,0	19,8	139	1050	102	660	100,00
2ª FUSÃO	P	80,1	19,8	< 9	275	58	600	100,00
	M	80,7	18,8	< 9	167	55	709	99,60
	B	80,8	18,9	< 9	114	41	765	99,80
3ª FUSÃO	P	79,3	20,1	< 9	39	18	337	99,44
	M	79,1	20,0	< 9	56	22	153	99,12
	B	81,4	18,2	< 9	48	12	80	99,61

P - PONTA M - MEIO B - BASE

TABELA 3.12 - ANÁLISE QUÍMICA DOS LINGOTES APÓS CADA FUSÃO
NA OBTENÇÃO DO LINGOTE 2.

AMOSTRA	% PESO Nb	% PESO Ta	ALUMÍNIO ppm	OXIGÊNIO ppm	NITROGÊNIO ppm	FERRO ppm	Σ% peso elementos	
1ª FUSÃO	P	78,1	21,0	10	480	43	<100	99,15
	M	78,5	21,0	60	380	46	<100	99,55
	B	79,1	20,1	32	513	63	165	99,28
2ª FUSÃO	P	78,4	21,1	14	112	27	<100	99,52
	M	78,0	22,1	< 9	112	23	<100	100,11
	B	78,8	21,3	15	120	21	<100	100,12
3ª FUSÃO	P	77,9	21,8	< 9	63	<14	<100	99,71
	M	78,1	21,4	< 9	66	16	<100	99,51
	B	79,8	19,5	< 9	80	<14	<100	99,31

P - PONTA M - MEIO B - BASE

soma dos teores dos elementos analisados aproximou-se de 100 % (valores da variável Σ % elementos, na última coluna das referidas tabelas). Os teores de Al e Fe diminuem em relação aos teores iniciais nos eletrodos aluminotérmicos (tabela 2.9), de forma que após três fusões os lingotes são constituídos essencialmente de Nb e Ta. Tendo em vista o que já foi discutido no item 2.5, não podemos afirmar se ocorreu uma concentração de Ta nos lingotes finais. Pode ser observado que atingimos a liga desejada, ou seja, o teor de Ta nos lingotes refinados se encontra em torno de 20% peso. Aparentemente a maior proporção de Ta_2O_5 para Nb_2O_5 utilizada na produção do eletrodo IV (item 2.5.1) refletiu em um maior teor de Ta no lingote 2 (após três fusões), em relação ao teor obtido no lingote 1 (após 3 fusões). Entretanto, o erro de 2% embutido no método gravimétrico de análise química do teor de Ta não permite uma afirmação definitiva.

As figuras 3.23 e 3.24 mostram as evoluções dos teores de intersticiais (O e N), das regiões do meio dos lingotes, nas fusões para produção dos lingotes 1 e 2. Nestas figuras apresentamos também os valores dos principais parâmetros que definem os teores de gases atingidos após as fusões, ou seja, velocidade de fusão, diâmetro do cadinho e pressão dos gases na câmara. Como pode ser observado na figura 3.23, o teor de O diminui significativamente na 1ª fusão. O mesmo ocorre com o teor de Al (tabelas 2.9, 3.11 e 3.12). É esperado que o principal mecanismo de desoxidação nesta 1ª fusão seja através da vaporização do óxido Al_2O_3 (item 3.2).

A partir da figura 3.23 os seguintes comentários podem ser feitos :

- a) partindo-se de aproximadamente idênticas concentrações de O nos produtos aluminotérmicos, obtivemos após 1ª fusões dos eletrodos, uma concentração de O no lingote 2 inferior àquela para o caso do lingote 1. Sendo os valores das velocidades de fusões e das pressões na câmara próximos, esta menor quantidade de O no lingote 2 foi devido ao uso de um cadinho de diâmetro maior;
- b) ao final das 3ª fusões temos um teor de O no lingote 1 menor do que no lingote 2. Neste caso, o menor diâmetro do cadinho

⊕ LINGOTE 1		CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OXIGÊNIO = 7008 ppm - p	
FUSÃO	VELOCIDADE (kg/h)	Ø CADINHO (mm)	PRESSÃO CÂMARA (mbar)
1ª	12,15	100	$2,5 \cdot 10^{-4}$
2ª	13,13	100	$1,2 \cdot 10^{-4}$
3ª	11,48	100	$1,5 \cdot 10^{-4}$

⊕ LINGOTE 2		CONCENTRAÇÃO INICIAL DE OXIGÊNIO = 7073 ppm - p	
FUSÃO	VELOCIDADE (kg/h)	Ø CADINHO (mm)	PRESSÃO CÂMARA (mbar)
1ª	15,92	150	$2,4 \cdot 10^{-4}$
2ª	32,22	150	$2,3 \cdot 10^{-4}$
3ª	29,49	150	$1,5 \cdot 10^{-4}$

OBS. VALORES MEDIDOS APÓS CADA FUSÃO.

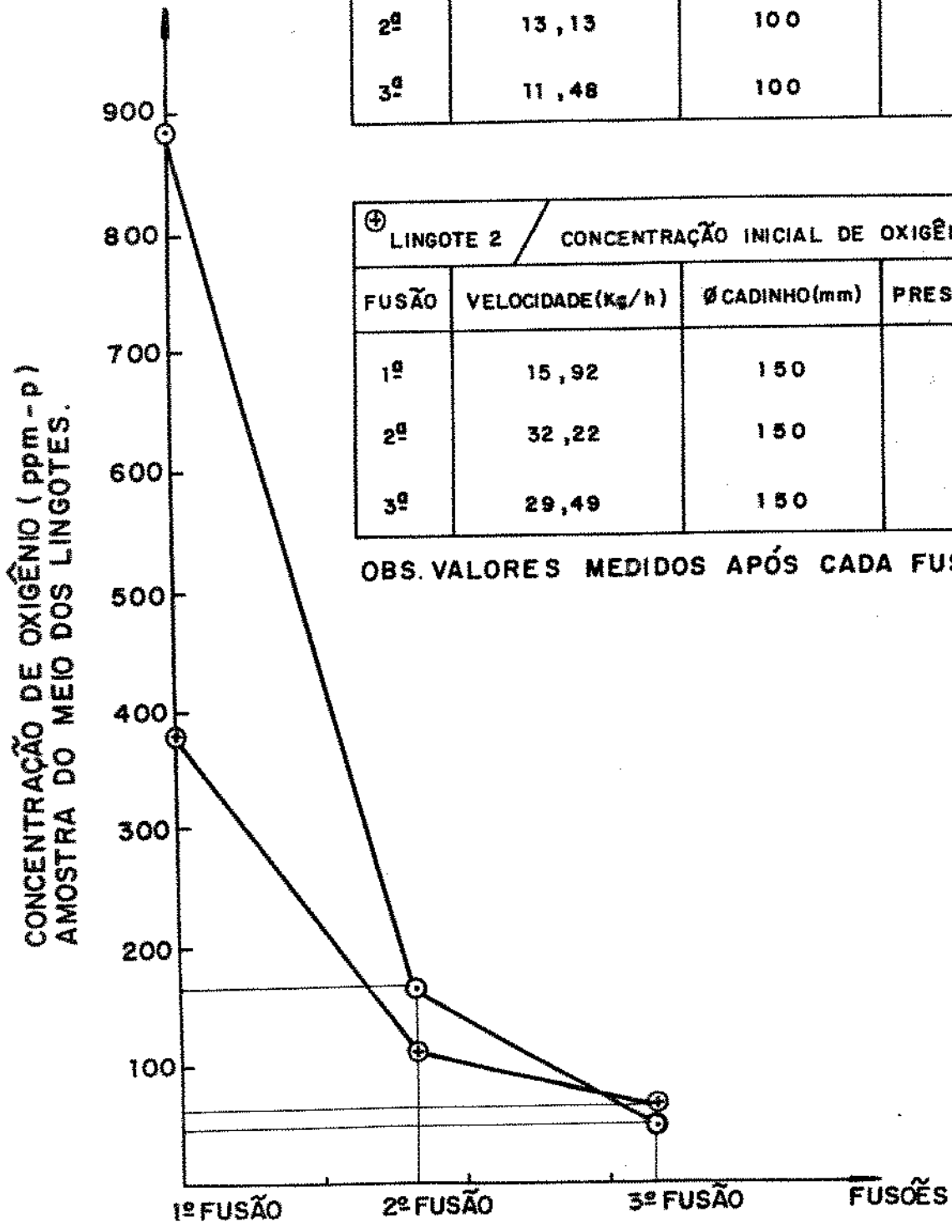


FIGURA 3.23 - EVOLUÇÃO DOS TEORES DE O NAS FUSÕES PARA PRODUÇÃO DOS LINGOTES 1 E 2.

⊕ LINGOTE 1		CONCENTRAÇÃO INICIAL DE NITROG. = 589 ppm - p	
FUSÃO	VELOCIDADE(kg/h)	Ø CADINHO(mm)	PRESSÃO CÂMARA (mbar)
1ª	12,15	100	$2,5 \cdot 10^{-4}$
2ª	13,13	100	$1,2 \cdot 10^{-4}$
3ª	11,48	100	$1,5 \cdot 10^{-4}$

⊕ LINGOTE 2		CONCENTRAÇÃO INICIAL DE NITROG. = 281 ppm - p	
FUSÃO	VELOCIDADE(kg/h)	Ø CADINHO(mm)	PRESSÃO CÂMARA (mbar)
1ª	15,92	150	$2,4 \cdot 10^{-4}$
2ª	32,22	150	$2,3 \cdot 10^{-4}$
3ª	29,49	150	$1,5 \cdot 10^{-4}$

OBS. VALORES MEDIDOS APÓS CADA FUSÃO.

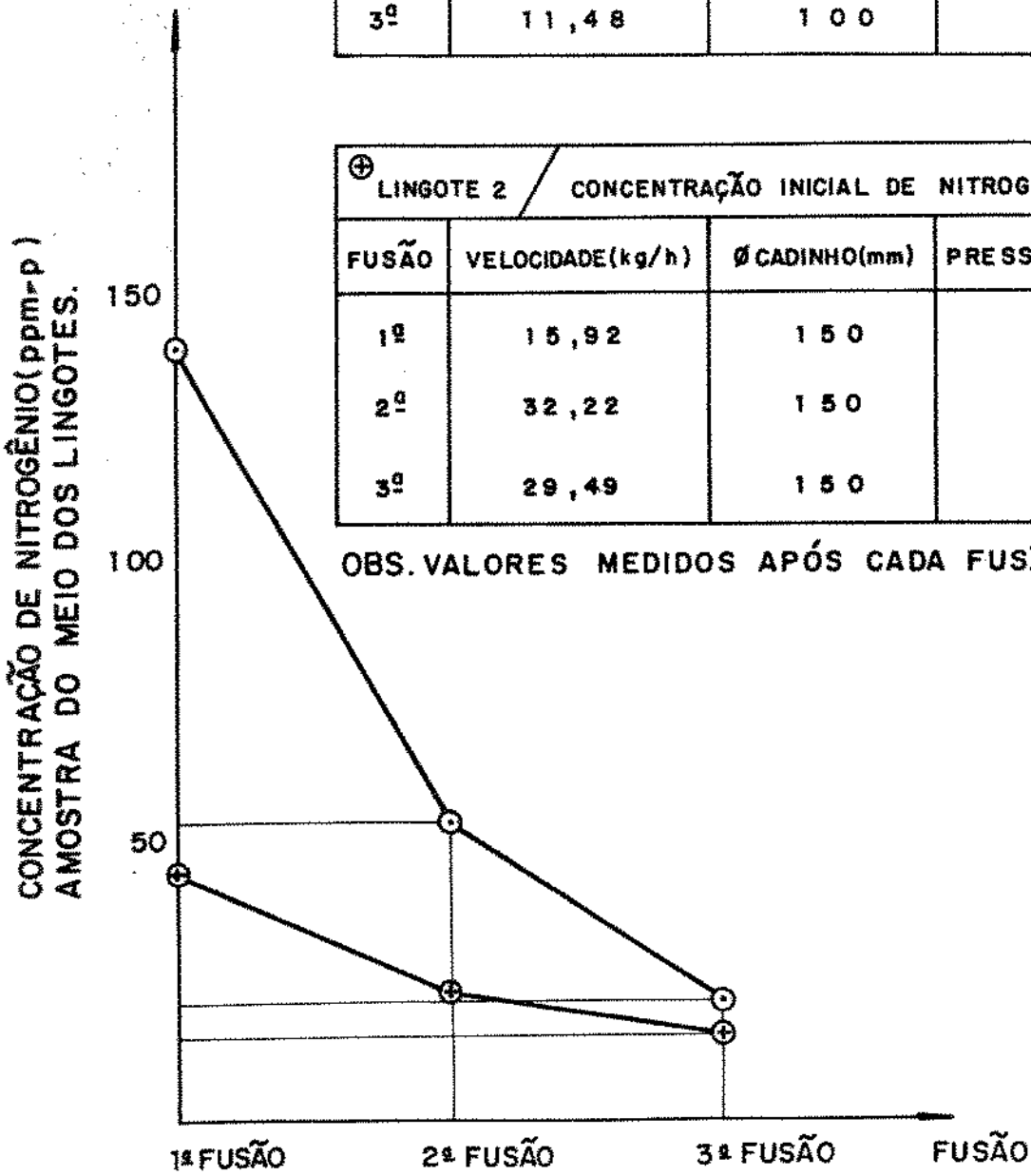


FIGURA 3.24 - EVOLUÇÃO DOS TEORES DE N NAS FUSÕES PARA PRODUÇÃO DOS LINGOTES 1 E 2 .

utilizado na produção do lingote 1 foi compensado pela utilização de menores velocidades de fusões nas 2^a e 3^a fusões, em relação àquelas usadas na produção do lingote 2.

c) os teores de O obtidos após 3 fusões (56 ppm-p no lingote 1 e 66 ppm-p no lingote 2) se encontram distantes dos teores de estado estacionário esperados, ou seja, aproximadamente 10 ppm-p para uma temperatura de 2575°C (figura 3.17).

As conclusões a e b se aplicam para o caso do N (figura 3.24), lembrando-se que o teor de N no eletrodo IV era mais baixo que aqueles dos eletrodos I, II e III.

A partir do exposto no item 3.2, podemos dizer que os teores de N obtidos após 3 fusões dos dois lingotes estão próximos dos teores de equilíbrio. Na temperatura de 2575°C o teor esperado de N de equilíbrio é de 20 ppm-p (figura 3.9). Os teores de N dos dois lingotes após 3 fusões (figura 3.24) são muito próximos, ainda que os lingotes tenham sido fundidos em diferentes condições (diâmetro do cadinho, velocidade de fusão). Estes valores são menores que aqueles obtidos para o caso do refino de Nb-ATR (3.18). A principal razão é que a liga apresenta ponto de fusão superior àquele do Nb e como mostrado (item 3.2), os teores de N de equilíbrio diminuem com o aumento da temperatura de tratamento.

Não foi determinado se após 1^a fusão todo o O contido no lingote estava na forma intersticial ou se ainda existia O associado ao Al na forma de alumina.

Pode haver a contribuição do P e do Si mesmo que em pequena parcela na desoxidação durante as 1^{as} fusões.

Considerando-se as especificações de O e N para as ligas de Nb e Ta (tabela 3.13) podemos observar nas tabelas 3.11 e 3.12 que os lingotes atingiram as especificações após 2 fusões no FFE.

A tabela 3.14 mostra os valores de recuperação de Nb mais Ta nas fusões para a produção dos lingotes 1 e 2. Estes valores foram obtidos usando as seguintes expressões :

$$RF = \frac{m_{ll} (\%Nb_l + \%Ta_l)}{m_f (\%Nb_e + \%Ta_e)} \times 100 \quad [3.5]$$

**TABELA 3.13 - ESPECIFICAÇÕES PARA LINGOTES DE
NÍOBIO E TÂNTALO**

FONTE: REF. 3.31 E 3.32

ELEMENTO	Nb TIPO 1 (GRAU REATOR) ppm - p	Nb TIPO 2 (GRAU COMERCIAL) ppm - p	Ta ppm - p
C	100	100	100
N	100	100	100
O	150	250	150
H	10	10	10
Zr	200	200	—
Ta	1000	2000	BALANÇO
Fe	50	100	100
Si	50	50	50
W	300	500	300
Ni	50	50	100
Mo	50	50	100
Hf	200	200	—
Nb	BALANÇO	BALANÇO	500

.TEORES MÁXIMOS PERMITIDOS

**TABELA 3.14 - VALORES CALCULADOS DE RECUPERAÇÃO DE NÍOBIO
MAIS TÂNTALO NAS FUSÕES PARA PRODUÇÃO DOS
LINGOTES 1 E 2**

FUSÃO	RECUPERAÇÃO (Nb + Ta) %	
	LINGOTE 1	LINGOTE 2
1ª	82	60
2ª	98	97
3ª	96	98

$$m_{ll} = m_f - m_c - m_e \quad [3.6]$$

onde :

RF = recuperação de Nb mais Ta (%)

m_{ll} = massa do lingote gerado (kg)

$\%Nb_e$ = porcentagem em peso de Nb no material alimentado (%)

$\%Ta_e$ = porcentagem de Ta no material alimentado (%)

$\%Nb_l$ = porcentagem de Nb no lingote gerado (%)

$\%Ta_l$ = porcentagem de Ta no lingote gerado

m_f = massa fundida (kg)

m_c = massa de coroa (kg)

m_e = massa de escória (kg)

Pode ser observado que as maiores perdas de material ocorrem nas 1^{as} fusões. Ocorrem perdas de Nb e Ta devido ao espiramento de liga causado pelos gases aprisionados nos eletrodos, perdas de Nb e Ta devido à volatilização de óxidos de Nb e Ta e perdas devido à volatilização de metais puros. Nas 2^{as} e 3^{as} fusões as perdas ocorrem devido à volatilização de óxidos e metais puros. É esperado que a taxa de volatilização de metais puros seja aproximadamente a mesma nas 3 fusões.

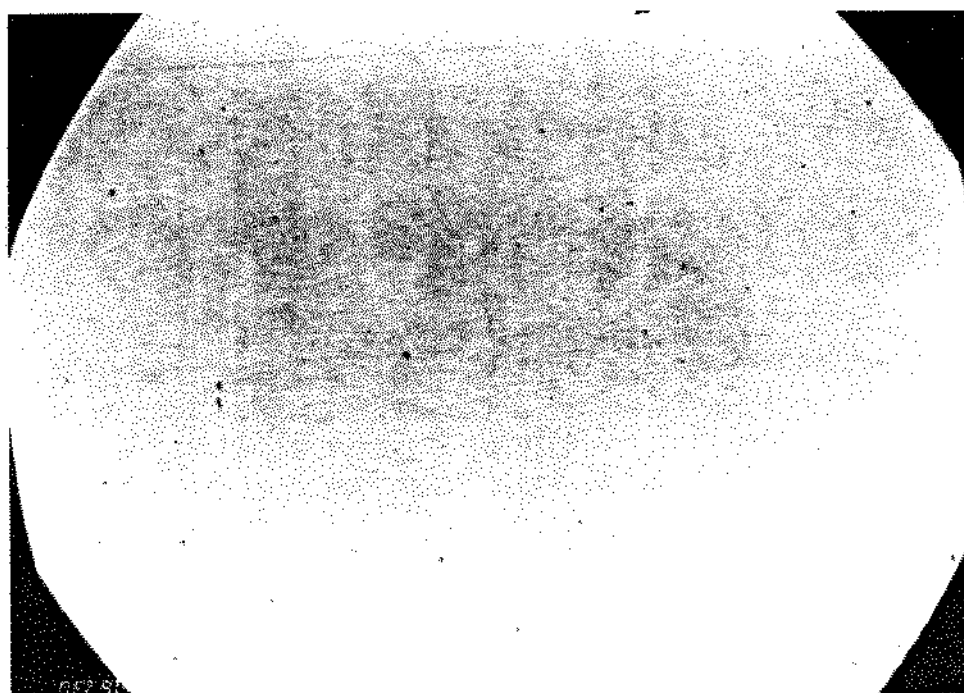
Na 1^a fusão para produção do lingote 2 houve uma recuperação menor que aquela para produção do lingote 1. Isto aconteceu porque o material que espirrava do eletrodo IV (vertical) dificilmente atingia a piscina. No caso do lingote 1, os eletrodos foram alimentados sobre o cadinho (horizontalmente) de forma que grande parte do material que espirrava dos eletrodos atingia a piscina de líquido.

A tabela 3.15 mostra os valores de dureza (HV 10) medidos nas regiões da ponta, meio e base dos lingotes 1 e 2 após 2^{as} e 3^{as} fusões. Pode ser observado que os maiores valores de dureza para uma dada fusão estão associados às regiões que apresentam um maior teor de intersticiais (O e N). Deve ser salientado que para o caso do Nb, o N apresenta efeito endurecedor maior que aquele devido ao O (3.33).

A figura 3.25 mostra uma micrografia óptica obtida a partir

**TABELA 3.15 - VALORES DE DUREZA DOS LINGOTES 1 E 2 ,
APÓS 2^{as} E 3^{as} FUSÕES**

FUSÃO	LINGOTE 1 (HV 10)			LINGOTE 2 (HV 10)		
	PONTA	MEIO	BASE	PONTA	MEIO	BASE
2 ^a	132	103	93	98	92	86
3 ^a	93	98	89	74	67	63



**FIGURA 3. 25 - MICROGRAFIA ÓPTICA OBTIDA A PARTIR
DE AMOSTRA DO LINGOTE 1
(APÓS 3 FUSÕES - REGIÃO DA PONTA).**

AUMENTO: 100 X

da ponta do lingote 1 após 3 fusões. Como esperado (figura 2.4), a microestrutura mostrou-se monofásica:

A figura 3.26 mostra o difratograma de raios X obtido a partir de amostra do lingote 1, da região da ponta e após 3 fusões. A comparação com as figuras 2.15 e 2.16 evidencia a semelhança com o Nb e o Ta.

As figuras 3.27 e 3.28 mostram a distribuição média de frequências de ocorrências dos tamanhos de grãos em uma seção transversal (ponta) dos lingotes 1 e 2 após 3 fusões. Os grãos de menor tamanho se localizaram próximos da superfícies laterais do lingotes, onde havia uma maior taxa de dissipação de calor durante as fusões. Estes lingotes apresentam grãos de grande tamanho, entretanto, estes tamanhos de grãos podem ser diminuídos com tratamentos termomecânicos subsequentes e que serão necessários para a obtenção de produtos finais que utilizem esta liga (chapas, barras, fios).

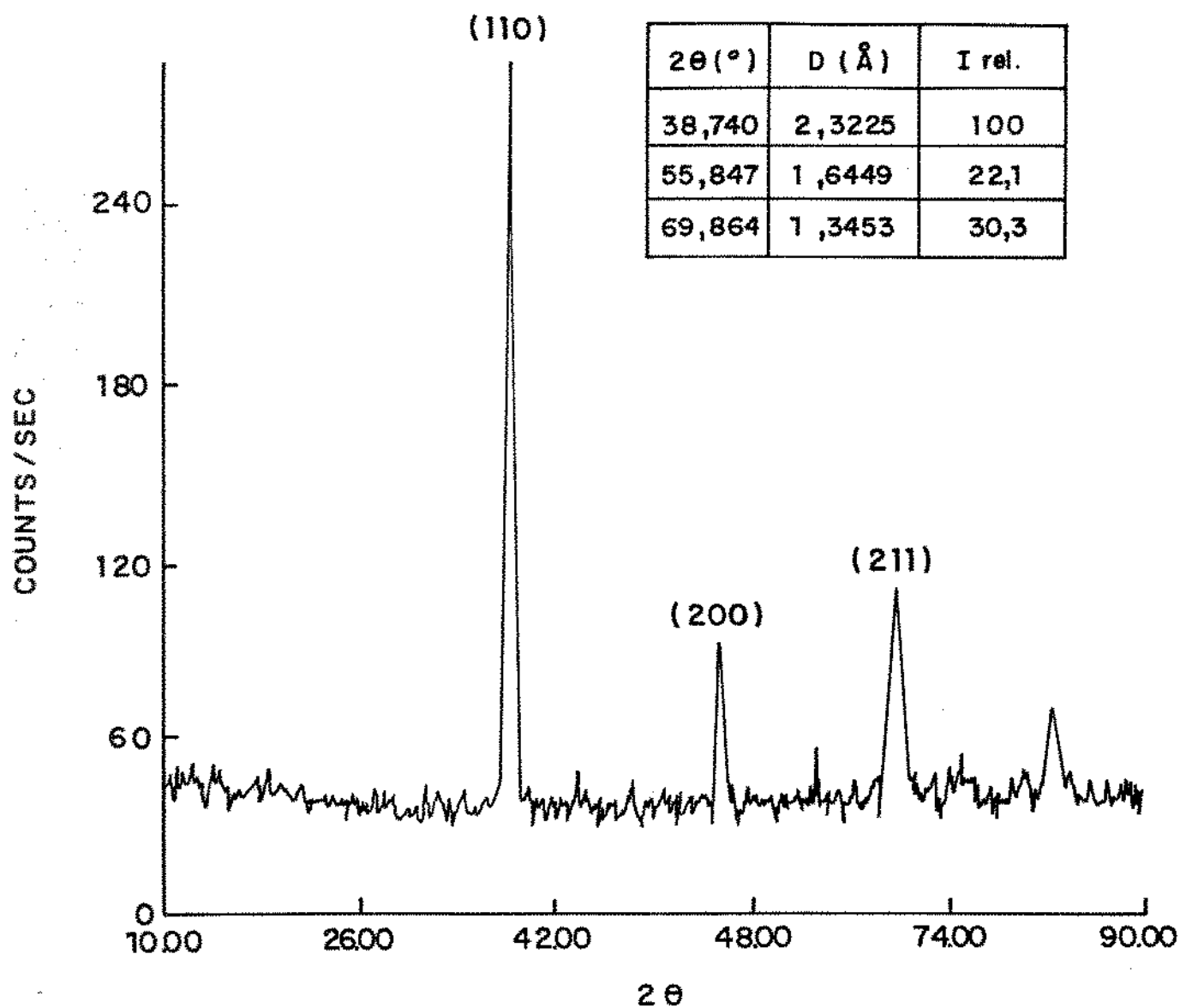


FIGURA 3.26 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE AMOSTRA DO LINGOTE 1 (APÓS 3 FUSÕES - REGIÃO DA PONTA)

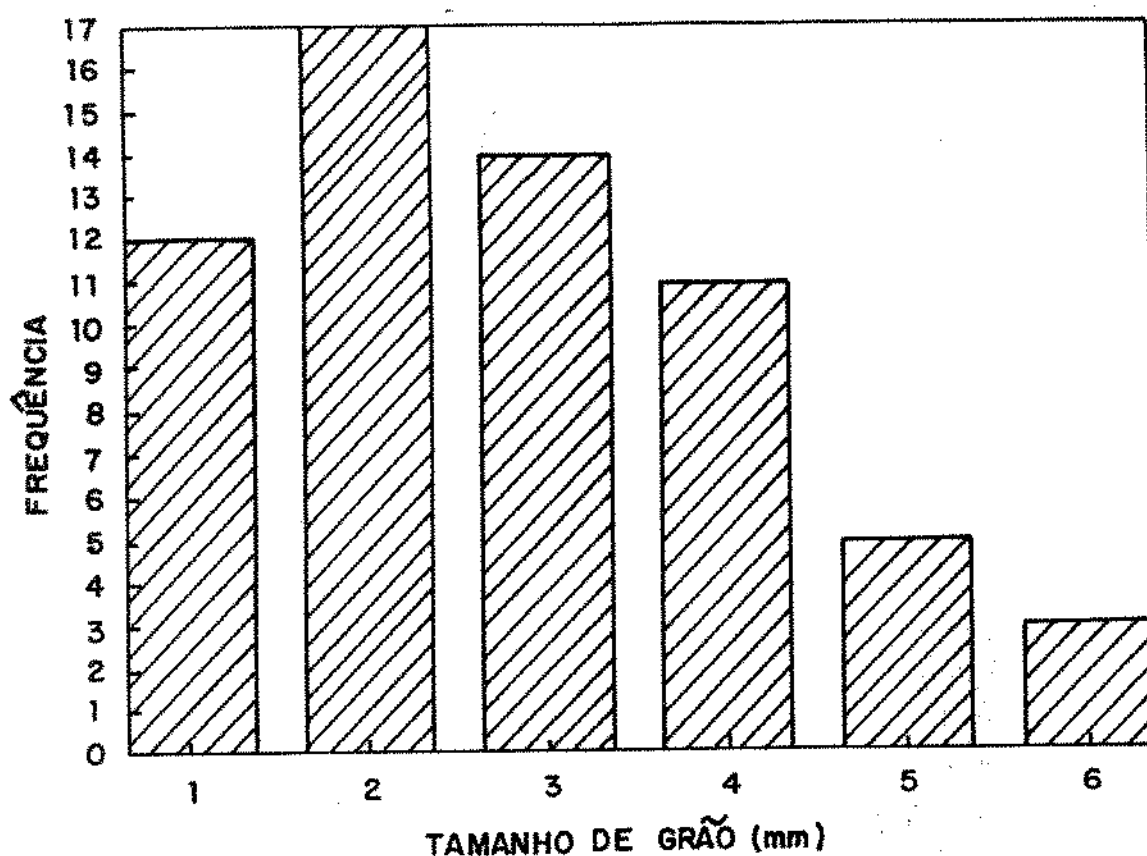


FIGURA 3.27 - DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE GRÃOS NUMA SEÇÃO TRANSVERSAL DO LINGOTE 1 (APÓS 3 FUSÕES - REGIÃO DA PONTA).

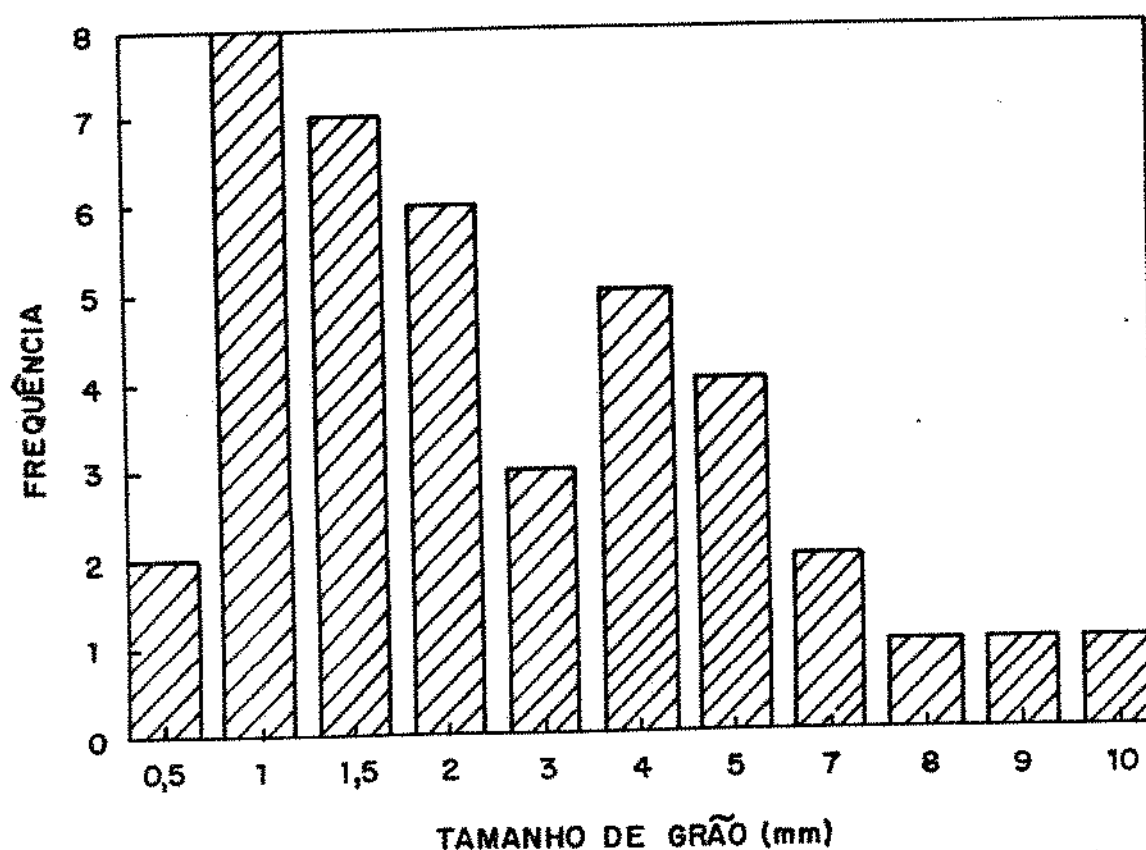


FIGURA 3.28 - DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE GRÃOS NUMA SEÇÃO TRANSVERSAL DO LINGOTE 2 (APÓS 3 FUSÕES - REGIÃO DA PONTA).

Referências bibliográficas de capítulo 3

- 3.1 - BAKISH, R. Introduction to Electrom Beam Technology. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1962. p. 145-167
- 3.2 - PECKNER, D. Electrom Beam Melting : What it does for Metals. Materials in Design Engineering : 101-106, 1961
- 3.3 - AICHERT, H. et al. Progress in the Economical Production of very Clean Refractory Metals and alloys by Electrom Beam Melting. In : Proceedings of the 11th International Plansee Seminar - 1985, May 20th to 24th, Reutte, Tirol, Austria. v.2, p.863-877
- 3.4 - EATON, N.F. Electrom Beam Fusion and its applications. Journal of the Less-Common Metals, 2 : 104-112, 1960
- 3.5 - BAKISH, R. Electrom Beam Melting State of the Art 1984. Journal of Metals : 42 - 44, June 1984
- 3.6 - APELIAN, D. & ENTREKIN Jr, C.H. Electrom Beam Melting versus Plasma Melting. International Metals Reviews, 31 (2) : 77-90, 1986
- 3.7 - WILHELM, H.A. et al. Columbium Metal by the Aluminothermic Reduction Of Cb_2O_5 . Journal of Metals : 1303-1308, Dec. 1966
- 3.8 - KAMAT, G.R. & GUPTA, C.K. Open Aluminothermic Reduction of Columbium (Nb) Pentoxide and Purification of the Reduced Metal. Metallurgical Transactions, 02 : 2817-2823, Oct. 1971
- 3.9 - GUPTA, C.K. & JENA, P.K. Production of Tantalum Metal by the Aluminothermic Reduction of its Pentoxide. Journal of Metals, 20: 25-28, 1968
- 3.10 - NAUIR, K.U. et al. Production of Tantalum Metal by The Aluminothermic Reduction of Tantalum Pentoxide. Journal of the Less-Common Metals, 41: 87-95, 1975
- 3.11 - SCHULZE, K. Refining of Niobium. In : Status Seminar-Niobium Technology; Guaratinguetá, 11 a 15 Março 1984. v.1, p. 147-178
- 3.12 - FROMM, E. Gas-Metal Reactions of Refractory Metals at High Temperature in High Vacuum. The Journal of Vacuum Science and Technology, 7 (6) : s100-s105
- 3.13 - FROMM, E. & JEHN, H. Reactions of Niobium and Tantalum with Gases at High temperatures and Low Pressures. Vacuum, 19 : 191-197, 1969
- 3.14 - FROMM, E. & JEHN, H. Thermodynamics and Phase Relations in

- Refractory Metal Solid Solutions Containing Carbon, Nitrogen and Oxygen. Metallurgical Transactions, 3 : 1685-1692, July 1972
- 3.15 - HORZ, G. & STEINHEIL, E. The Solubility of Nitrogen in Niobium-Molybdenum Solid Solution. Journal of the Less-Common Metals, 21 : 84-88, 1970
- 3.16 - SCHULZE, K. et al. Purification of Niobium. In : Proceedings of the International Symposium Niobium, San Francisco, 8-11 November, 1981. Warrendale, Pennsylvania (USA), The Metallurgical Society of AIME, c 1984. p. 163-223
- 3.17 - PARK, H. G. et al. Interaction behavior of Nitrogen in Liquid Niobium. Metallurgical Transactions, 21B : 845-853, 1990
- 3.18 - CONTI, R. A. Interação Metal-Gás no refino de nióbio por Feixe Eletrônico. Campinas, Instituto de Física UNICAMP, 1987. Tese de Mestrado
- 3.19 - LUEDERS, R. E. Tantalum Melting in 800 kW EB Furnace. In : Proceedings of the Conference on Electron Beam Melting and Refining - 1983, Nov. 6-8, Reno, Nevada, USA. c 1983. p. 230-244
- 3.20 - HORMANN, M. Production of High Thermal Conductivity Niobium on a Technical Scale for High Frequency Superconductivity. Journal of the Less-Common Metals, 139 : 1-14, 1988.
- 3.21 - HORZ, G. Mechanisms and Kinetics of Absorption and Desorption Reactions in Systems of Refractory Metals with Nitrogen, Oxygen or Carbon. Metallurgical Transactions, 3: 3069-3076, Dec. 1972
- 3.22 - GRABEK, H. J. & HÖRZ, G. Kinetics and Mechanisms of Gas-Metal Interactions. Ann. Rev. Mater. Sci., 7: 155-178, 1977
- 3.23 - BREWER, L. & ROSEMBLATT, G. M. Thermodynamics of Suboxides Vaporization. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 224: 1268-1271, Dec. 1962
- 3.24 - ONO, K. & MORIYAMA, J. Deoxidation of High-Melting-Point Metals and Alloys in Vacuum. Metallurgical Transactions B, 13B: 241-249, June 1982
- 3.25 - KRISHNAMURTY, R. et al. Studies on Refining and Tantalum Metals and their Alloys. In : Proceedings of the 10th Plansee Seminar - 1981, June 1st to 5th, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, Austria. c 1981. v.2, p. 263-279

- 3.26 - Hahn, R. & Krüger, J. Refining of Vanadium-Aluminium Alloys to Vanadium 99,9% by Electrom Beam Melting. In : Proceedings of the Conference on Electrom Beam Melting and Refining - 1986, Nov. 2-4, Reno, Nevada, USA. c 1986. p. 53-67
- 3.27 - KRISHNAMURTHY, N. et al. Refining of Tantalum by Sacrificial and Carbon Deoxidation. Journal of the Less-Common Metals, 97: 51-57, 1984
- 3.28 - ONO, K. et al. Fundamental Study on the Production of Niobium by the Carbothermic Reduction- Electrom Beam Melting Combination Method. Trans. Japan Inst. Met., 21: 319-324, 1980
- 3.29 - SANDIM, H. Z. Interação Metal-Gás no Refino de Molibidênio por Feixe de Elétrons. Lorena, FAENQUIL, 1991. Tese De Mestrado
- 3.30 - CONTI, R. A. et al. Tecnologia de Refino de Nióbio e Molibidênio por Feixe Eletrônico. In : I Encontro Estadual sobre Novos Materiais, 1., Rio de Janeiro, 25-28, Setembro 1988 p. 264-273
- 3.31 - ASTM - B 391 - 78a. Standard Specification for Columbium and Columbium Alloys Ingots
- 3.32 - ASTM - B 364 - 77. Standard Specification for Tantalum and Tantalum Alloys Ingots
- 3.33 - ELSSNER, G. & HÖRZ, G. The influence of nitrogen and oxygen on the yield stress of niobium. Journal of the Less-Common Metals, 21 : 451-455, 1970

Capítulo 4

Avaliação da resistência à corrosão
da liga Nb-20%pesoTa em soluções
de ácido sulfúrico

4.1 - Introdução

O Ta é largamente usado na indústria química para trabalhos com meios extremamente corrosivos, tais como ácidos minerais concentrados em altas temperaturas. Em H_2SO_4 concentrado a quente a resistência a corrosão do Ta é comparável com aquela do vidro ou do Duriron (Fe-14,5%Si) e superado somente por metais nobres como o Au e a Pt. Assim, o Ta é um dos poucos materiais estruturais que podem ser considerados para trabalhos com H_2SO_4 na faixa de concentração de 65% a 98% e em temperaturas próximas de 200°C . As aplicações incluem: construção de reatores, tubulações, bombas, aquecedores, condensadores, trocadores de calor, agitadores, poços para termopares (4.1-4.3). De particular interesse no momento é a aplicação de Ta em concentradores de H_2SO_4 , os quais são necessários para a reciclagem deste ácido. A resistência à corrosão do Ta resulta da formação de um óxido contínuo e aderente (Ta_2O_5) na superfície do metal (4.4). Entretanto, este óxido é dissolvido pela formação de complexos em HF, soluções alcalinas e H_2SO_4 contendo SO_3 livre, sendo assim o metal atacado por estes meios (4.5).

De maneira análoga ao Ta, o Nb também forma um óxido superficial, fino e aderente, cujas propriedades determinam o comportamento do Nb nas soluções (4.6). Quando a película de óxido não é estável em um dado meio o material se corroi ativamente.

As propriedades químicas do Nb e do Ta são muito próximas. No entanto o Nb é mais polarizável e por isso, um melhor formador de complexos do que o Ta.

A camada passivante de Nb_2O_5 é mais facilmente dissolvida que a de Ta_2O_5 (4.7). Todos os meios que atacam o Ta (HF, álcalis, óleo) também atacam o Nb.

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam os diagramas de Pourbaix (potencial x pH) dos sistemas Nb- H_2O e Ta- H_2O (4.8). A transição da imunidade para a passividade é direta, isto é, não há uma região intermediária onde o Nb ou o Ta sofram um processo de corrosão ativa. Assim, a resistência à corrosão do Nb e do Ta depende da estabilidade e das propriedades da camada de óxido

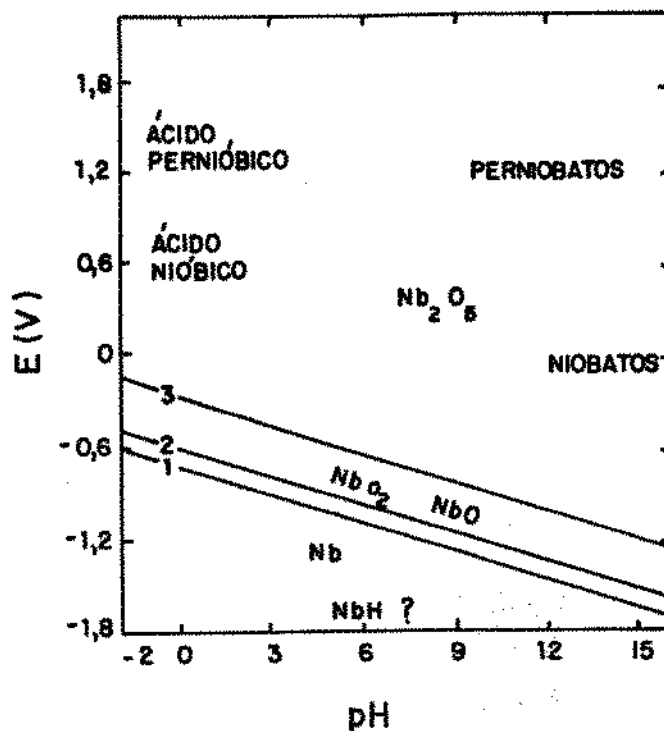


FIGURA 4.1 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DO pH PARA O SISTEMA Nb-H₂O a 25°C
FONTE: REF. 4.8

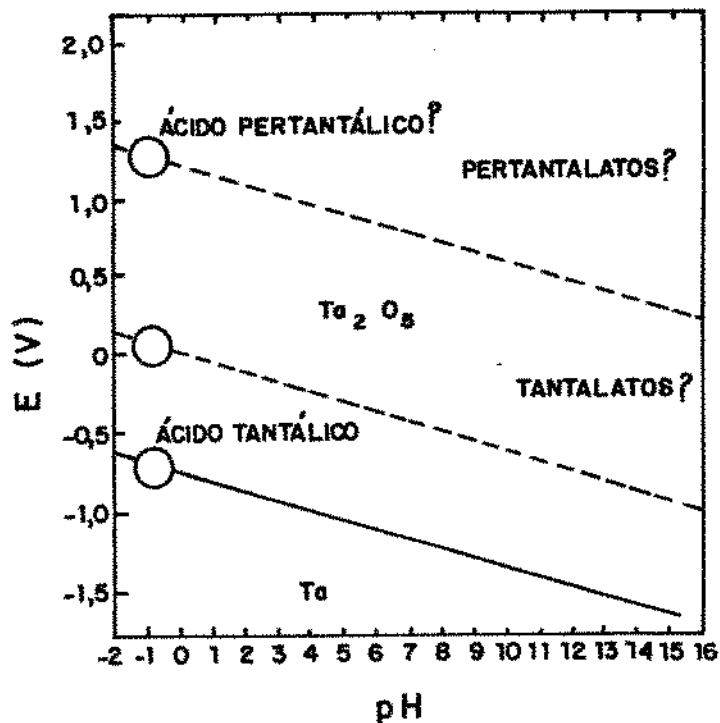


FIGURA 4.2 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DO pH PARA O SISTEMA Ta-H₂O a 25°C
FONTE: REF. 4.8

formada na solução considerada. Esse é o caso do Nb e do Ta na água, e em muitas soluções aquosas diluídas, tais como soluções de HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , desde que o sistema encontre-se na temperatura ambiente.

As similaridades entre o Nb e o Ta e as vantagens econômicas da substituição do Ta por ligas do sistema Nb-Ta já foram mostradas (item 1.1). Os dados de corrosão do Nb, Ta e ligas Nb-Ta disponíveis na literatura são bastante escassos e dispersos. Geralmente não é apresentada a história do material testado e/ou os tempos dos testes são muito curtos. Para iniciar um estudo sistemático da resistência à corrosão das ligas Nb-Ta, optamos por avaliar a resistência à corrosão da liga Nb-20%pesoTa, através da técnica de perda de massa em soluções de H_2SO_4 . Para fins comparativos foram realizados testes com o Nb, Ta e outras ligas do sistema Nb-Ta.

4.2 - Desenvolvimento experimental

Foram testados os seguintes materiais : Nb, Nb-20%pesoTa, Nb-25%pesoTa e Ta.

Os corpos de prova de Nb foram obtidos a partir de uma chapa de Nb de 0,7 mm de espessura, produzida por laminação a frio a partir de um lingote fundido em FFE (3 fusões). As dimensões dos corpos de prova de Nb foram : 45 x 20 x 0,7 (mm).

Os corpos de prova da liga Nb-25%pesoTa foram obtidos a partir de placas de dimensões 65 x 50 x 5 (mm) cortadas de um lingote (3 fusões) e em seguida laminadas a frio até uma espessura de 0,2 mm. As dimensões dos corpos de prova foram 45 x 20 x 0,2(mm).

No item 3.3 mostramos a forma como foram produzidas as chapas da liga Nb-20%pesoTa. A partir de tais chapas foram confeccionadas amostras com as seguintes dimensões : 45 x 20 x 0,9(mm).

As amostras de Ta foram cortadas nas dimensões 20 x 15 x 0,2(mm), a partir de uma chapa de Ta comercial.

A tabela 4.1 mostra as composições químicas do Nb, Nb-25%pesoTa e do Ta.

Assim, os materiais se encontravam no estado encruado. Não foi realizado qualquer tipo de tratamento térmico ou superficial anteriormente aos testes.

Antes dos testes as amostras foram lavadas com água destilada, desengraxadas com acetona, secadas e pesadas. Após os testes as amostras foram de novo lavadas, secas e pesadas. As massas das amostras foram determinadas com uma precisão de 0,2 mg. As taxas de corrosão foram determinadas considerando-se a perda de massa, a superfície exposta ao meio corrosivo, a densidade do material e o tempo de imersão no meio corrosivo. As soluções foram preparadas a partir de ácido sulfúrico (P.A.) da Merck (98%) e água deionizada. As concentrações de ácido sulfúrico são dadas em porcentagem em peso. As amostras testadas bem como as soluções usadas foram descartadas após cada teste.

Para a realização dos testes em soluções de H_2SO_4 em ebulição

TABELA 4.1 - COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DO Nb, LIGA Nb - 25 % PESO Ta E DO Ta (% EM PESO, ppm - PESO)

	Nb %	Ta %	Al ppm	Si ppm	C ppm	O ppm	N ppm
Nb	bal	0,2	<10	<30	<30	<39	<18
Nb-25% peso Ta	74,9	24,7	<10	—	<30	<15	<30
Ta	0,2 *	bal	—	—	30	30	25

* Teor Máximo

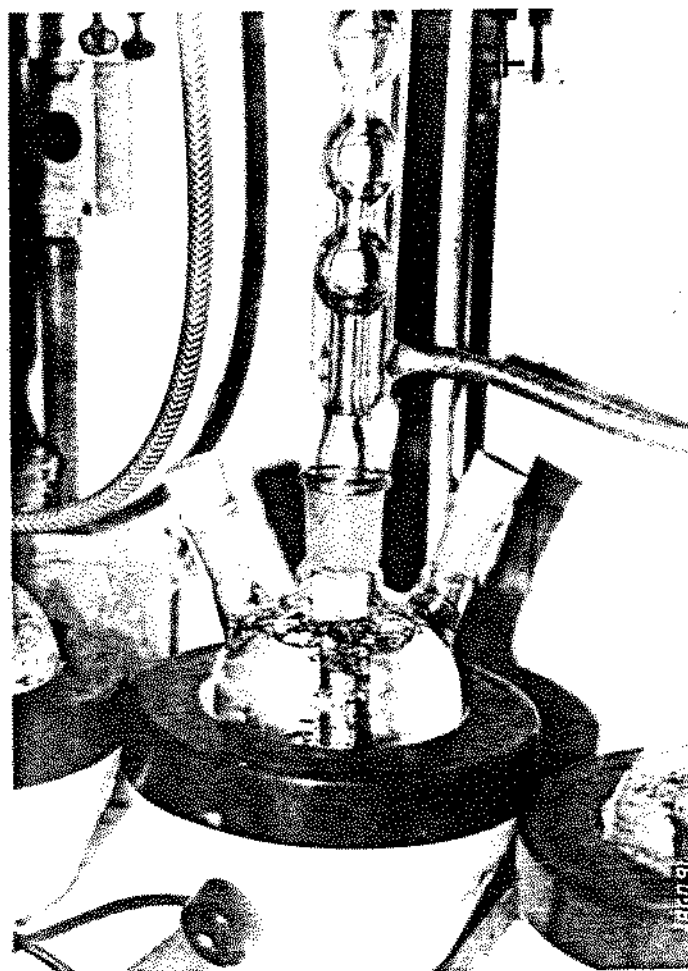


FIGURA 4.3 - EQUIPAMENTO USADO PARA OS TESTES DE CORROSÃO NO ÁCIDO SULFÚRICO EM EBULIÇÃO.

utilizamos balões de vidro aquecidos por mantas semi-esféricas e dotados de condensadores (figura 4.3). Os condensadores foram usados para minimizar as variações de concentração das soluções por evaporação durante os testes. As amostras a serem testadas foram posicionadas verticalmente sobre um suporte de teflon colocado no fundo dos balões de vidro. As amostras eram completamente imersas.

Para a realização dos testes em temperaturas acima dos pontos de ebulição das soluções, utilizamos autoclaves confeccionadas inteiramente de Nb (figura 4.4). A autoclave foi fechada através da fixação de uma tampa de aço inox ao corpo de Nb. Foi colocada uma peça de teflon entre a tampa de aço inox e o corpo de Nb de forma a manter a autoclave hermeticamente fechada. O Nb foi escolhido como material de construção da autoclave para minimizar a influência de produtos de corrosão da autoclave sobre as taxas de corrosão dos corpos de prova. As amostras a serem testadas foram também posicionadas sobre um suporte de teflon colocado no fundo da autoclave. O aquecimento da solução foi realizado colocando-se a autoclave no interior de um forno resistivo (figura 4.5) cuja temperatura foi controlada por um termopar cromel-alumel, estando a ponta próxima da parede externa da autoclave.

Os testes de corrosão foram realizados sem agitação ou aeração das soluções, além das naturais.

A duração dos experimentos variou de 1 a 19 dias para os testes realizados em temperaturas até o ponto de ebulição e de 96h para os testes acima da temperatura de ebulição.

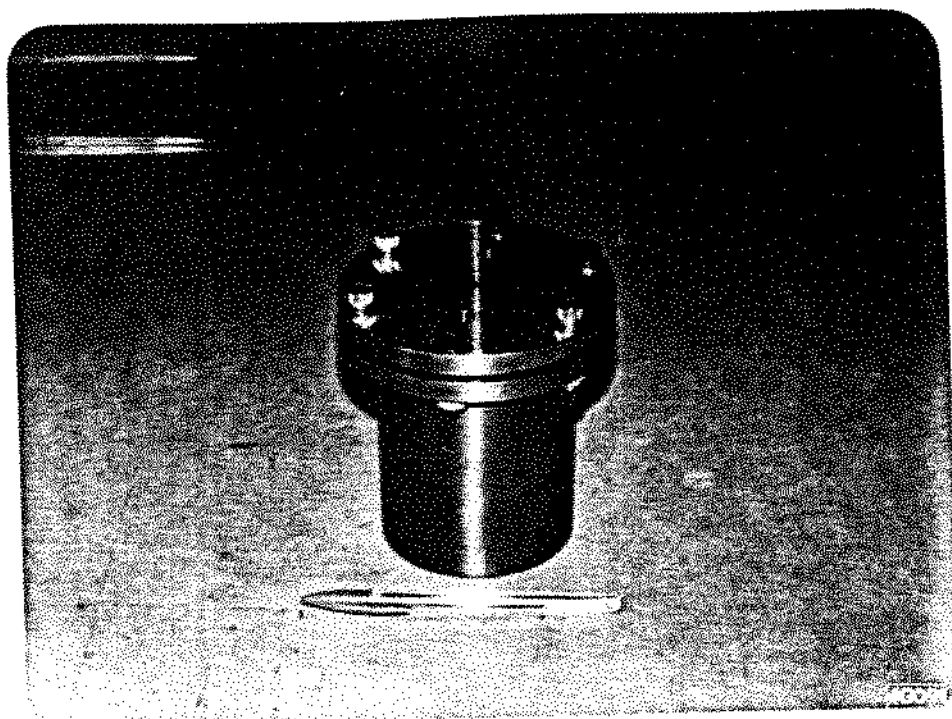


FIGURA 4.4 - AUTOCLAVE USADA PARA OS TESTES DE CORROSÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO A TEMPERATURAS ACIMA DO PONTO DE EBULIÇÃO.

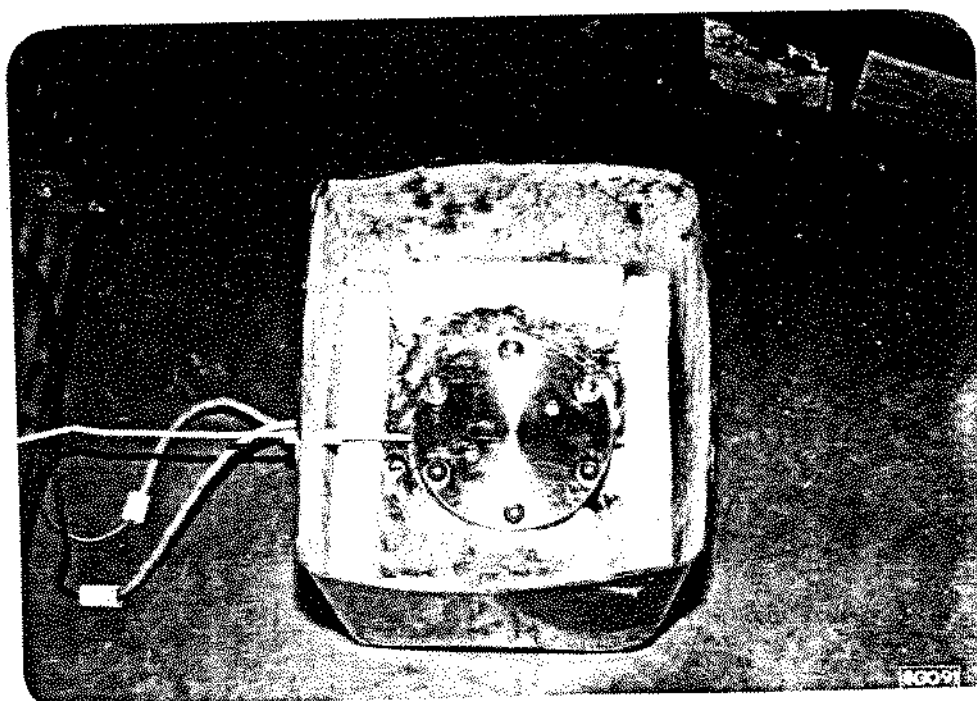


FIGURA 4.5 - FORNO USADO PARA OS TESTES DE CORROSÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO A TEMPERATURA ACIMA DO PONTO DE EBULIÇÃO. AUTOCLAVE NO SEU INTERIOR.

4.3 - Resultados e discussão

As figuras 4.6 e 4.7 apresentam as evoluções das taxas de corrosão do Nb e da liga Nb-20%pesoTa nas soluções de H_2SO_4 em ebulição em função do tempo de imersão das amostras. Pode-se notar tanto para o Nb como para a liga que as taxas de corrosão aumentam com o aumento da concentração de ácido e que, para uma dada concentração, elas diminuem com o tempo de imersão e estabilizam-se após cerca de 200 h. Para uma dada concentração, a liga Nb-20%pesoTa apresenta sempre uma maior resistência à corrosão do que o Nb. Em soluções com 80% em peso de H_2SO_4 , observou-se a rápida dissolução dos dois materiais com velocidades superiores a 7 mm/ano. Nestas condições, não foi observada a diminuição das taxas de corrosão com o tempo de imersão. A figura 4.8 mostra as taxas de corrosão estabilizadas do Nb, das ligas Nb-20%pesoTa e Nb-25%pesoTa e do Ta que medimos em função da concentração de ácido, bem como alguns dados de corrosão de outras ligas Nb-Ta já publicados por outros autores (4.4,4.9). Verifica-se o aumento das taxas de corrosão com o aumento da concentração de ácido e sua diminuição com o aumento do teor de Ta na liga. Pode-se observar que a diferença relativa entre as taxas de corrosão do Nb e da liga Nb-20%pesoTa tende a diminuir quando a concentração de ácido é elevada. Nossos resultados são compatíveis com os da literatura. O Nb pode ser considerado resistente à corrosão (taxa inferior a 0,125 mm/ano) até 40 % H_2SO_4 , a liga Nb-20%pesoTa até cerca de 50% H_2SO_4 e o Ta até cerca de 80% H_2SO_4 .

Alguns testes que realizamos em temperaturas abaixo do ponto de ebulição mostraram também que as taxas de corrosão diminuem com o tempo de imersão e estabilizam-se depois de 200 h, exceto quando altas taxas de corrosão são medidas (em 98 % H_2SO_4 a $100^\circ C$ e em 80% H_2SO_4 a $150^\circ C$). As taxas aumentam com a concentração de ácido e com a temperatura. Na temperatura ambiente não foi notada nenhuma perda de massa das amostras de Nb e da liga Nb-20%pesoTa.

Foram feitos testes de corrosão acima do ponto de ebulição ($150^\circ C$) em soluções de até 60% de H_2SO_4 ($T_{ebulicao} \sim 140^\circ C$). As

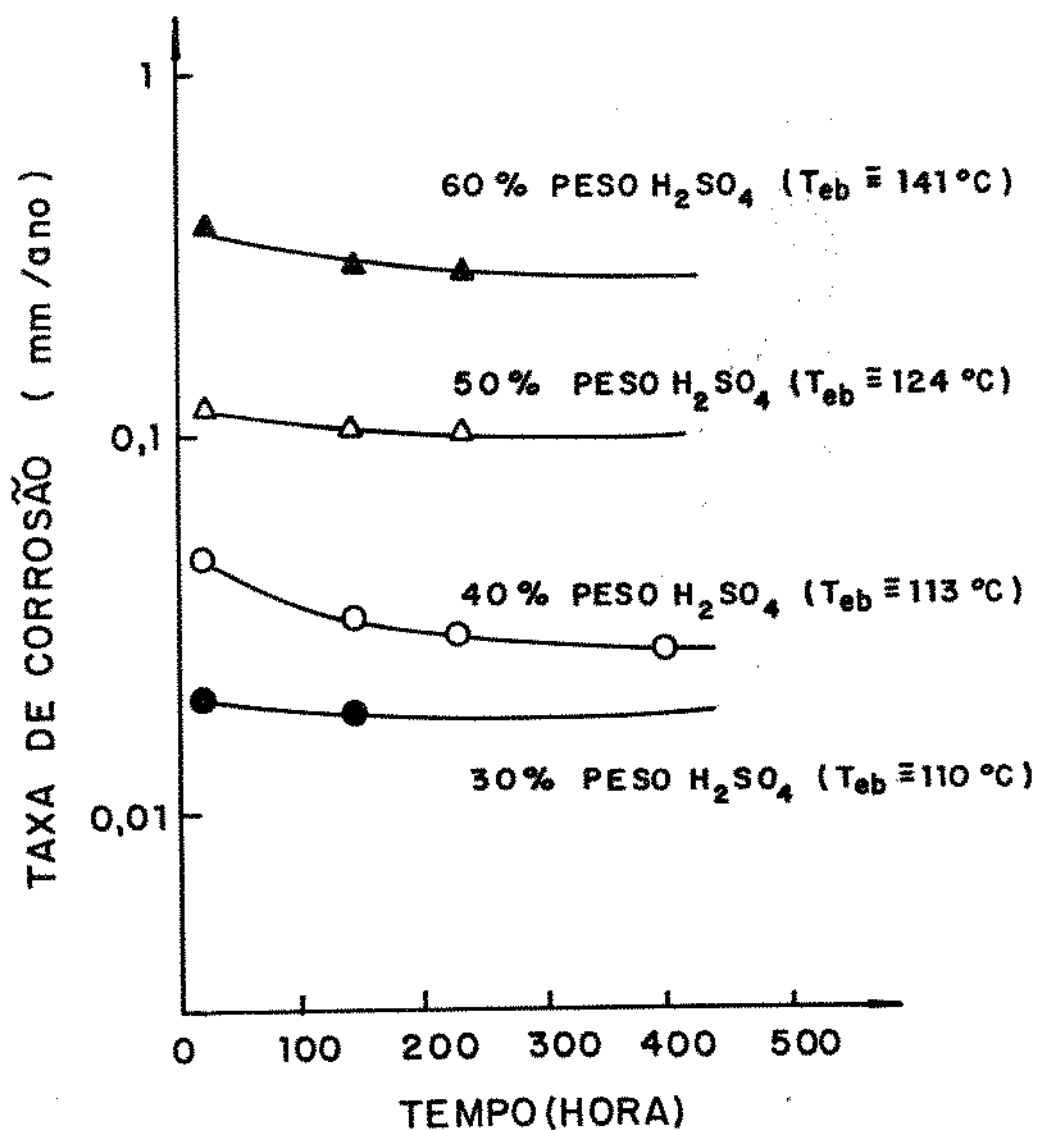


FIGURA 4.6 - TAXAS DE CORROSÃO DA LIGA Nb-20 % PESO Ta EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4 EM EBULIÇÃO.

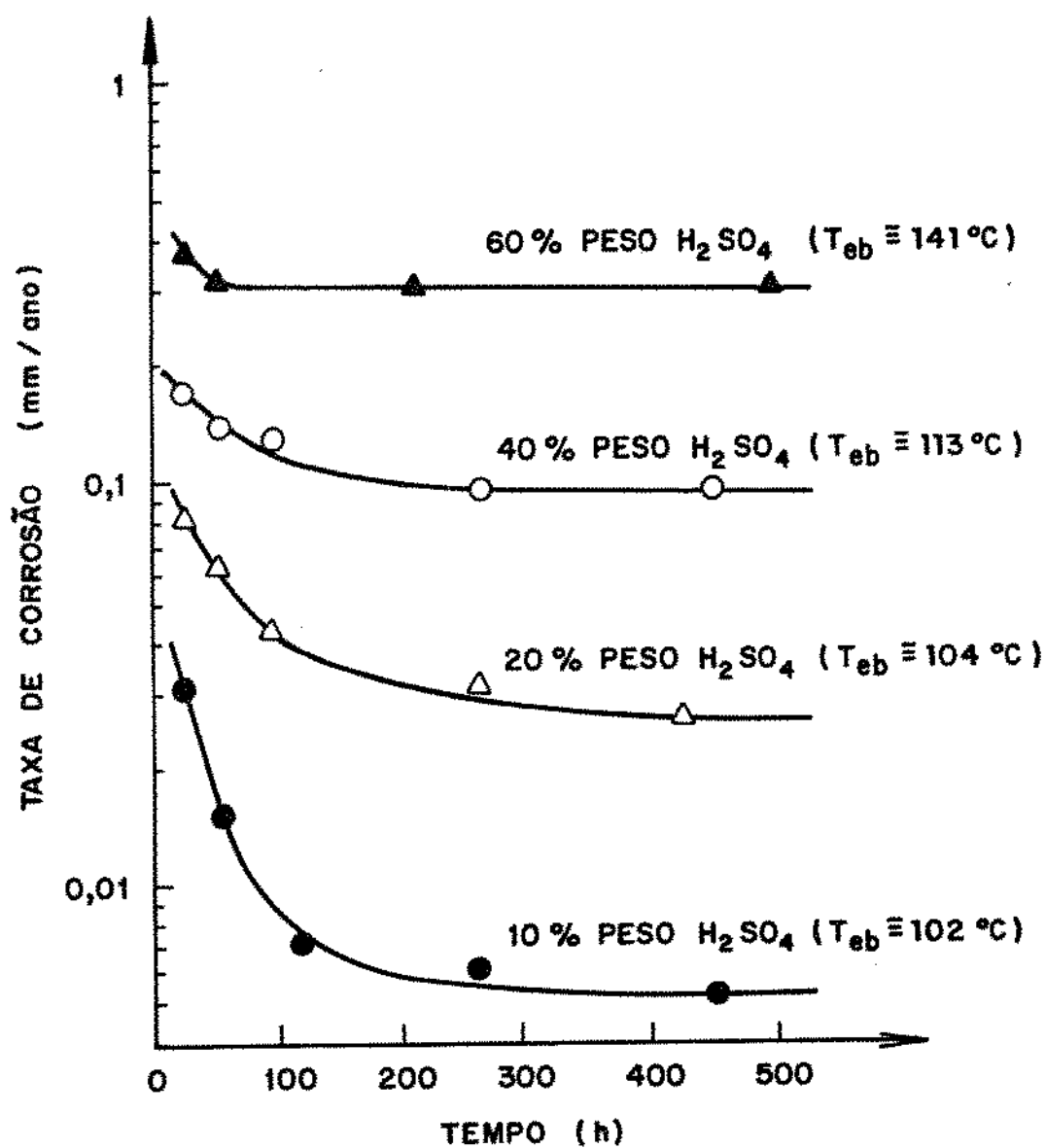


FIGURA 4.7 - TAXAS DE CORROSÃO DO NIÓBIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4 EM EBULIÇÃO.

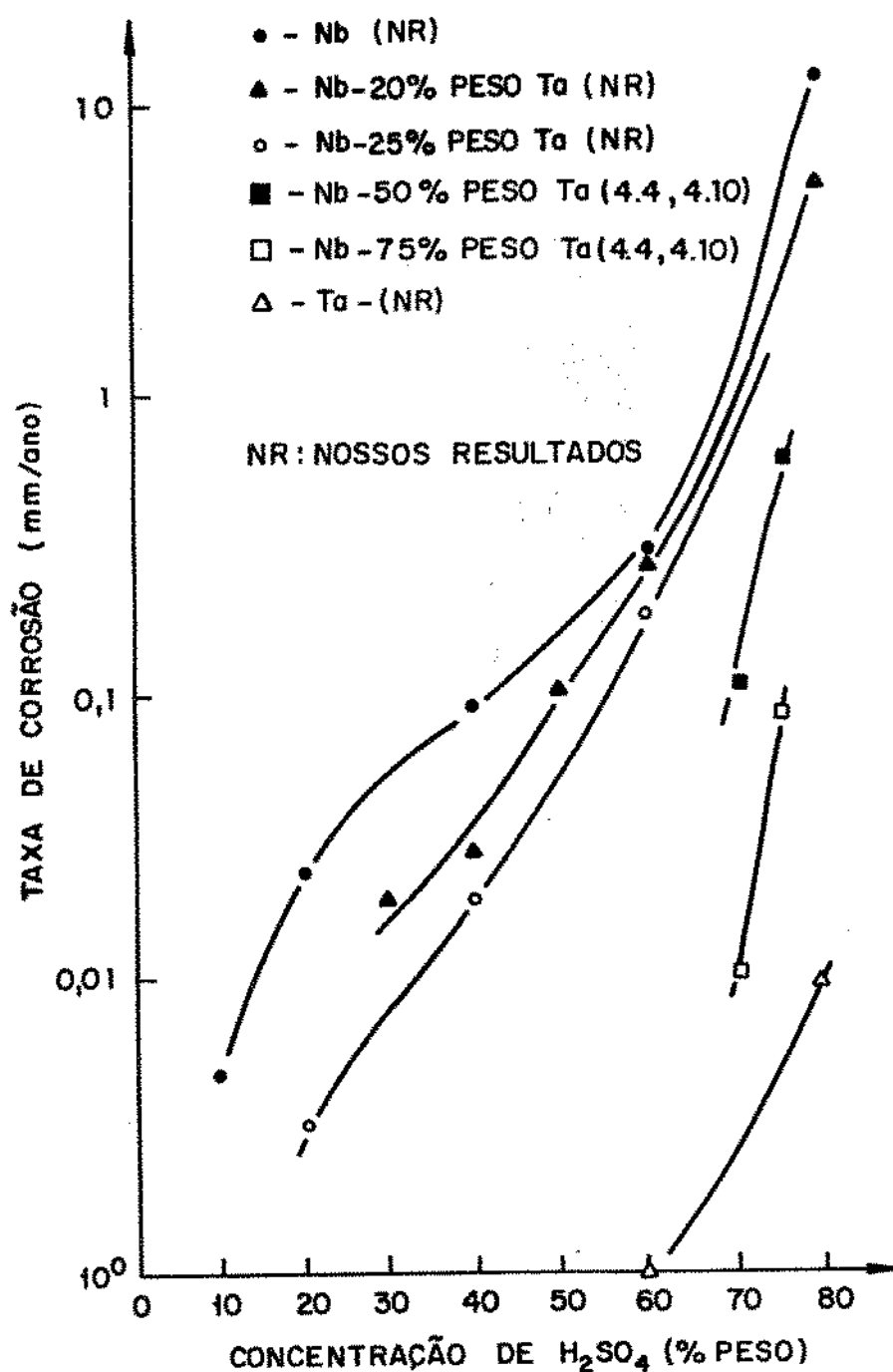


FIGURA 4.8 - TAXAS DE CORROSÃO DO Nb, Ta E SUAS LIGAS NO ÁCIDO SULFÚRICO EM EBULIÇÃO (TEMPO DE IMERSÃO SUPERIOR A 200 h PARA NOSSOS RESULTADOS - TEMPO DE IMERSÃO DE 24h PARA OS DEMAIS)

taxas medidas (figura 4.9) são superiores às aquelas obtidas nos respectivos pontos de ebulição. As taxas aumentam com a concentração de ácido e diminuem com o aumento do teor de Ta. O Nb só resiste (taxa inferior a 0,125 mm/ano) em soluções diluídas ($20\% \text{H}_2\text{SO}_4$) enquanto que a liga Nb-20%pesoTa e o Ta resistem em toda a faixa de concentração estudada.

Estes resultados mostram que as taxas de corrosão do Nb, da liga Nb-20%pesoTa e do Ta dependem da concentração de ácido, da temperatura e do tempo de imersão. Um aumento dos dois primeiros parâmetros aumenta a taxa de corrosão. Ao contrário, um aumento do tempo de imersão conduz, na maioria dos experimentos, a uma diminuição inicial da taxa de corrosão e a sua estabilização após cerca de 200 h. Outros autores observaram um comportamento similar em soluções de HCl (4.10) e HBr (4.11).

É conhecido que o óxido Nb_2O_5 se forma sobre o Nb (4.9), o óxido Ta_2O_5 sobre o Ta (4.12) e uma solução sólida Nb_2O_5 e de Ta_2O_5 sobre as ligas Nb-Ta (4.13). O óxido de Ta é muito mais resistente do que o óxido de Nb. Coerentemente, a ordem crescente de resistência à corrosão observada é : Nb, Nb-20%pesoTa e Ta. Em soluções concentradas e quentes, a presença de Ta no Nb não melhorou significativamente a resistência à corrosão porque mesmo o Ta apresentava pouca resistência (taxa de 5 mm/ano em $98\% \text{H}_2\text{SO}_4$ em ebulição) nesses meios (4.14). Ao contrário, em soluções onde o Ta resiste, a adição de Ta ao Nb foi benéfica.

Em todos os casos, o ataque ocorreu uniformemente e nenhum outro tipo de corrosão foi observado. A análise da solução após imersão da liga Nb-25%pesoTa em $60\% \text{H}_2\text{SO}_4$ em ebulição durante 450 h mostrou que a quantidade de Ta em solução representava 0,6% em peso do total de Nb e de Ta dissolvidos. Sendo a quantidade de Ta na liga de 25% em peso, ocorreu a dissolução preferencial do Nb.

A diminuição das taxas de corrosão durante as primeiras 200 h de imersão (figuras 4.6 e 4.7) é característica da formação de um filme superficial moderando a corrosão do metal. Durante este período, deve haver uma competição entre a dissolução do metal, a formação do filme de óxido e a dissolução do filme, sendo esta reação a etapa lenta :

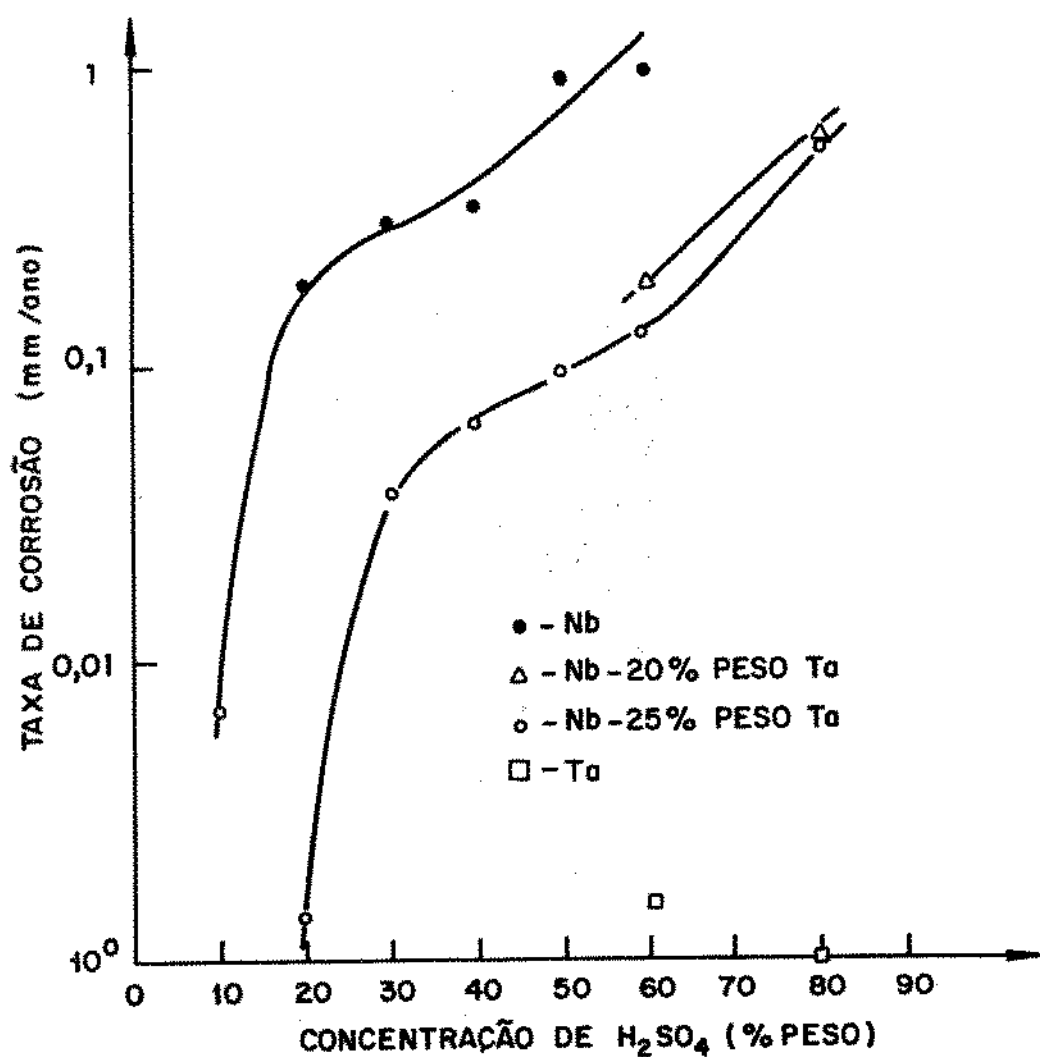
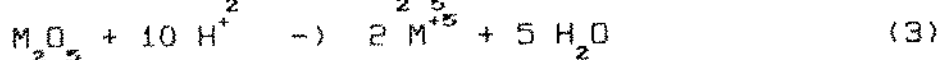
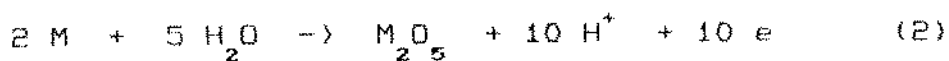
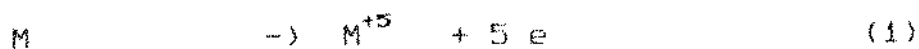


FIGURA 4.9 - TAXA DE CORROSÃO DO Nb, Ta E SUAS LIGAS NO ÁCIDO SULFÚRICO A 150°C (TEMPO DE IMERSÃO DE 96 h)



(M = Nb ou Ta).

Quando o filme cobre inteiramente a superfície, a única reação que determina a perda de massa da amostra é a dissolução do filme e a taxa de corrosão é menor e constante. Em soluções concentradas e quentes, a dissolução do filme deve ser mais rápida. A corrosão do metal devendo ocorrer pelas duas reações (1) e (3), a taxa de corrosão não diminui como observado em soluções menos agressivas.

A escassez e a dispersão dos dados de corrosão do Nb, do Ta e das ligas Nb-Ta no ácido sulfúrico tornam difícil a comparação com nossos resultados. Bishop (4.14) observou também um aumento das taxas de corrosão do Nb com o aumento da concentração de ácido mas todas as taxas que ele mediu são superiores às nossas. O autor não especificou a composição do material testado nem o modo de preparação das amostras. Krehl (4.13) mostrou que tratamentos térmicos prévios de ligas Nb-Ta influenciavam de maneira importante sua resistência à corrosão em soluções de HCl em ebulição. O estudo da corrosão do Nb, do Ta e de ligas Nb-Ta em 70% e 75% H_2SO_4 em ebulição feito por Lupton (4.9) é mais significativo (figuras 4.10 e 4.11). Os dados que obtivemos são compatíveis com os dados por ele obtidos.

A comparação da resistência à corrosão da liga Nb-20%pesoTa com outros materiais mostra que a liga supera a maioria dos materiais convencionais como o aço inoxidável 316, o Ni-resist, o monel e mesmo os hastelloys B e D (4.15).

O apêndice B mostra dados de corrosão de alguns materiais em soluções de ácido sulfúrico (4.14, 4.15).

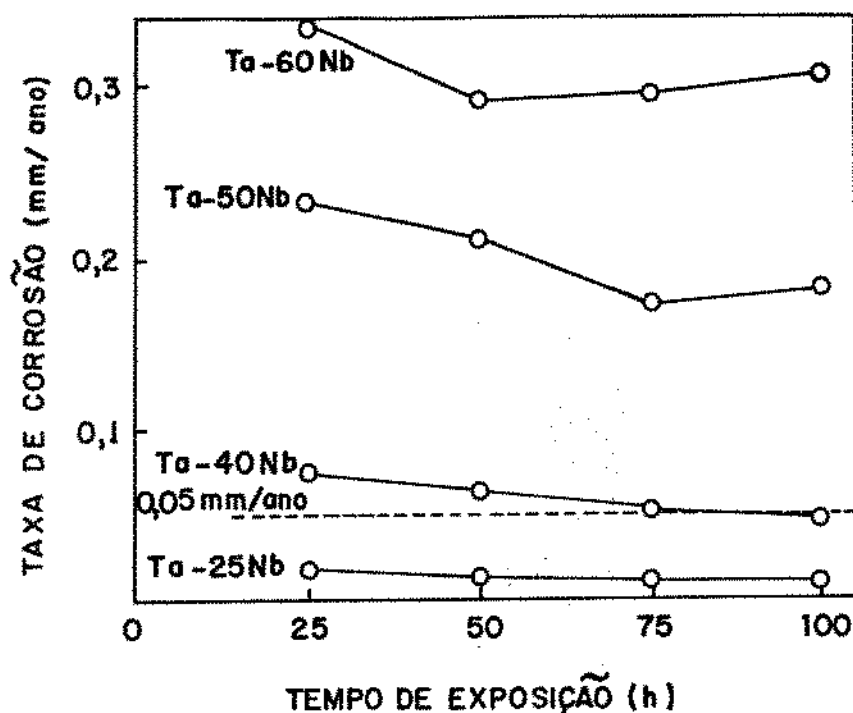


FIGURA 4.10 - CORROSÃO DE LIGAS Ta-Nb POR ÁCIDO SULFÚRICO A 70% EM EBULIÇÃO
FONTE : REF. 4.4

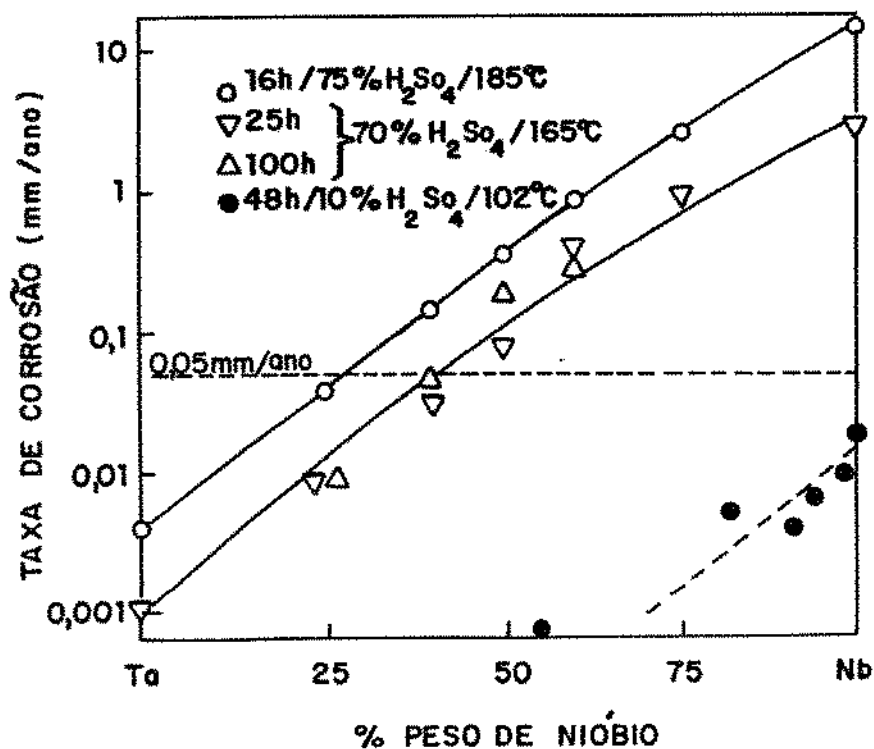


FIGURA 4.11 - CORROSÃO DE Nb, Ta E LIGAS Ta-Nb POR ÁCIDO SULFÚRICO A 10%, 70% E 75% EM EBULIÇÃO
FONTE : REF. 4.4

Referências bibliográficas do capítulo 4

- 4.1 - BALLIET, R.W. et al. Niobium and Tantalum in Materials Selection. *Journal of Metals*, 38 (9) : 25-27, Sep. 1986
- 4.2 - ROWE, C.E.D. Fabrication of a Tantalum Structure for Chemical Plant Use. *Metal Construction*, 16 (2) : 68-70
- 4.3 - KÖCK, W. & PASCHEN, P. Tantalum - Processing, Properties and Applications. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 41 (10) : 33-39, 1989
- 4.4 - LUPTON, D. et al. Corrosion Behaviour of Tantalum and Possible Substitute Material under Extreme Conditions. *Proceedings of the International Congress on Metallic Corrosion*, v. 2 (Frankfurt-am-Main, Germany : Dechema, 1981). p. 1441-1446
- 4.5 - THANGAPPAN, R. & CHIDAMBARAM, S. Titanium, Tantalum, Zirconium & Niobium - As Materials of Construction for Equipments in Electrochemical Industry. *Transactions of the SAEST*, 20 (4) : 187-189, 1985
- 4.6 - LUPTON, D. et al. Niobium in Corrosive Environments. In : *Proceedings of the International Symposium Niobium*, San Francisco, 8-11 November, 1981. Warrendale, Pennsylvania (USA), The Metallurgical Society of AIME, c 1984. p. 533-560
- 4.7 - HORMANN, M. et al. Sondermetalle und ihre Anwendung im Chemieapparatebau. *Z. Werkstofftech*, 18 (5) : 139-147
- 4.8 - POURBAIX, M. *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution* - Pergamon, London, 1966
- 4.9 - LUPTON, D. & ALDINGER, F. Possible Substitutes for Tantalum in Chemical Plant Handling Mineral Acids. *Proceedings of the 10th Plansee Seminar*, v.1 (Innsbruck, Austria : Verlagsanstalt Tyrolia, 1981). p. 101-130
- 4.10 - COVINO, B.S. et al. The Corrosion Behaviour of Niobium in Hydrochloric Acid Solution. *Corrosion*, 36 (10) : 554-558, Oct. 1980
- 4.11 - UEHARA, I. et al. The Corrosion Behaviour of Tantalum and Niobium in Hydrobromic Acid Solution. *Corrosion*, 42 (8) : 492-498, Aug. 1986
- 4.12 - SCHUSSLER, M. & POKROSS, C. Corrosion of Tantalum. In :

Metals Handbook, 9th Ed. Houston, Gulf Publ. Company, 1987. v 13

4.13 - KREHL, M. et al. Korrosionsverhalten von geglühten Niob-Tantal-Legierungen. Zeitschrift Metallkunde, 74 (6) : 358-363, June 1983

4.14 - BISHOP, C.R. Corrosion Tests at Elevated Temperatures and Pressures, 19 (9) : 308-314, Sep. 1963

4.15 - FONTANA, M.G. Corrosion Engineering. 3th ed. New York, McGraw-Hill Book Company, 1986. p. 317-337

Capítulo 5

Conclusões

5.1 - Etapa aluminotérmica

Foi mostrada a viabilidade técnica de obtenção da liga Nb-20%Ta através da redução aluminotérmica simultânea dos óxidos Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , iniciando-se as reações com os pós na temperatura ambiente. A adição na carga de um composto que libera uma grande quantidade de calor na sua reação com o alumínio ("thermal booster") se faz necessária para completar os requisitos térmicos do processo (item 2.3). Em todas as reações obtivemos eletrodos bem separados da escória e a recuperação metálica (Nb mais Ta) foi maior que 90 %. A observação da microestrutura de um dos eletrodos indicou a presença de 3 fases : a matriz Nb-Ta (solução sólida), Al_2O_3 e uma fase contendo o elemento P, que deve ser proveniente do H_3PO_4 usado na confecção do refratário do forno (item 2.5.1).

A comparação dos teores de O total e O associado às inclusões de Al_2O_3 indicou que praticamente todo o O contido nos eletrodos está na forma de Al_2O_3 . Isto é reforçado pelo caráter desoxidante do Al e também porque foi utilizada uma quantidade de Al acima da quantidade estequiométrica necessária (item 2.5.1).

A realização das reações em atmosfera com uma pressão parcial de O_2 e N_2 menor que aquela da atmosfera normal conduziu a uma diminuição do teor de N na liga, mas não do teor de O (item 2.5.1).

Devido ao aumento do ponto de fusão das ligas do sistema Nb-Ta com o aumento do teor de Ta na liga e ao menor calor liberado na reação do Ta_2O_5 com o Al em relação ao calor liberado na reação do Nb_2O_5 com o Al, pode-se esperar maiores dificuldades na obtenção de ligas mais ricas em Ta. Os experimentos em que se iniciam as reações com os pós numa temperatura acima da temperatura ambiente são interessantes do ponto de vista térmico, entretanto, maiores problemas operacionais são esperados, além do custo adicional de energia (item 2.5.2).

5.2 - Etapa de refino

Devido aos teores de impurezas contidas nos eletrodos aluminotérmicos, os eletrodos não apresentam nenhuma aplicação que condiz com o seu custo. Isto provocou a necessidade de uma etapa de refino.

Foram produzidos dois lingotes a partir dos produtos obtidos na etapa aluminotérmica (item 3.3).

Os efeitos fragilizantes dos intersticiais (O,N) no Nb, Ta e suas ligas Nb-Ta, as características dos sistemas Nb-O₂, Ta-O₂, Nb-H₂O e Ta-H₂O e as questões de produtividade fazem com que o processo de fusão sob vácuo seja o mais adequado para o refino dos eletrodos. Dentre os processos possíveis o de fusão por feixe de elétrons é o mais conveniente. Os estudos realizados nos sistemas binários Nb-N₂ e Ta-N₂ em condições de altas temperaturas e baixas pressões, permitem prever os teores de N de equilíbrio em função da temperatura do material e da pressão parcial de N₂ na câmara. Estudos similares nos sistemas Nb-O₂, Ta-O₂, Nb-H₂O e Ta-H₂O permitem conhecer os teores de O em condições de estado estacionário. Em todos estes sistemas os teores de equilíbrio e estado estacionário diminuem com a diminuição da pressão do gás e com o aumento da temperatura do material (item 3.2).

O conhecimento da composição da atmosfera gasosa de uma câmara em condições de alto vácuo e os valores da pressão total na câmara durante a última fusão do material permitiu determinar os teores esperados de O e N em condições de estado estacionário e equilíbrio, respectivamente (item 3.2).

A análise da cinética de degaseificação de O e N a partir dos binários Nb-O, Ta-O, Nb-N e Ta-N usando os resultados obtidos para o estado sólido, permitem prever uma maior velocidade de degaseificação de O. Entretanto, isto deve se aplicar para as 2^{as} e 3^{as} fusões onde os teores dos elementos Al, P, Si são muito baixos. É esperado que durante as 1^{as} fusões a volatilização do óxido Al₂O contribua intensamente para o processo de desoxidação. Nas 2^{as} e 3^{as} fusões o mecanismo de desoxidação deve se dar pela volatilização dos óxidos NbO e TaO (item 3.2).

A maior perda de material ocorre nas 1.^{as} fusões devido ao espirramento de líquido causado pelas bolhas de gases contidas nos eletrodos, volatilização de óxidos de Nb e Ta e volatilização dos metais puros (Nb, Ta) (item 3.4).

A alimentação do eletrodo aluminotérmico em posição vertical na 1.^a fusão conduziu a uma menor recuperação na 1.^a fusão que aquela quando se alimentou os eletrodos horizontalmente (item 3.4).

Os valores calculados de recuperação (Nb mais Ta) na etapa de refino foram : 77 % no caso do lingote 1 e 57 % no caso do lingote 2 . Os valores globais de recuperações (aluminotermia e refino) na produção dos dois lingotes foram de : 70 % e 51 % (item 3.4).

Os teores de O e N das especificações para ligas de Nb e Ta foram atingidos após 2 fusões em FFE. Os teores das outras impurezas são abaixados até os valores desejáveis (Al < 9 ppm-p e Fe < 100 ppm-p) (item 3.4).

O teor de N após três fusões se encontra muito próximo do valor de equilíbrio para as condições físicas reinantes na câmara, o mesmo não ocorrendo para o caso do O (item 3.4).

A observação da microestrutura de um dos lingotes após 3.^a fusão indicou que a liga é monofásica, como mostrado no diagrama de fases Nb-Ta (itens 2.3 e 3.4).

Os tamanhos de grãos nas seções transversais dos lingotes após 3 fusões são grandes (100% > 0,5 mm). Entretanto, estes podem ser diminuídos com tratamentos termomecânicos subsequentes e que serão necessários para a produção de produtos finais utilizando esta liga.

Os valores de dureza dos lingotes após 3 fusões variaram de 63 a 93 Vickers (HV 10), valores estes dependentes dos teores de intersticiais (O,N) (item 3.4).

Após a usinagem de uma camada de 2 mm das superfícies laterais dos lingotes, é possível obter lingotes sem a presença de trincas superficiais (item 3.4).

Os lingotes obtidos após refino podem ser deformados a frio com altos graus de deformação, sem a necessidade de tratamentos térmicos intermediários (item 3.4).

5.3 - Etapa dos teste de corrosão

Foram feitos testes de corrosão com o Nb, liga Nb-20%pesoTa, liga Nb-25%pesoTa e Ta em soluções de ácido sulfúrico em ebulição e acima do ponto de ebulição. A técnica utilizada foi a da perda de massa.

Foi mostrado que as taxas de corrosão dos 4 materiais aumenta com o aumento da concentração de ácido e da temperatura e diminui com o tempo de imersão, exceto em soluções concentradas e a altas temperaturas.

Os três materiais apresentam um comportamento passivo no ácido sulfúrico e a dissolução do filme passivante formado sobre a superfície dos materiais parece ser a etapa lenta do processo de corrosão, exceto em soluções concentradas e a altas temperaturas.

A adição de 20% em peso de Ta ao Nb melhora a resistência à corrosão do Nb. No entanto, este teor de Ta não é ainda suficiente para que o comportamento da liga se aproxime do comportamento geral do Ta neste meio.

A liga Nb-20%pesoTa supera vários metais convencionais no que diz respeito à resistência a corrosão no ácido sulfúrico.

APÊNDICE A

Variáveis utilizadas nos cálculos do item 2.3

c	comprimento do cadinho (mm)
dNb	densidade do nióbio (g/cm^3)
dTa	densidade do tântalo (g/cm^3)
h	altura do cadinho (mm)
HA1	calor de formação do alumínio, 298 K e 1 atm (kcal/mol)
$\text{HA1}_2\text{O}_3$	calor de formação do Al_2O_3 , 298 K e 1 atm (kcal/mol)
HNaCl	calor de formação do NaCl, 298 K e 1 atm (kcal/mol)
HNaClO_3	calor de formação do NaClO_3 , 298 K e 1 atm (kcal/mol)
HNb	calor de formação do nióbio, 298 K e 1 atm (kcal/mol)
HNb_2O_5	calor de formação do Nb_2O_5 , 298 K e 1 atm (kcal/mol)
HTa	calor de formação do tântalo, 298 K e 1 atm (kcal/mol)
HTa_2O_5	calor de formação do Ta_2O_5 , 298 K e 1 atm (kcal/mol)
k1	energia específica sem adição de clorato de sódio e alumínio em excesso (cal/g)
k2	energia específica com adição de clorato de sódio e alumínio em excesso (cal/g)
l	largura do cadinho (mm)
mAl1	massa de alumínio necessária para reduzir o Nb_2O_5 (kg)
mAl2	massa de alumínio necessária para reduzir o Ta_2O_5 (kg)
mAl3	massa de alumínio necessária para a reação com o NaClO_3 (kg)
mAlex	massa de alumínio em excesso (kg)
mAlum1	massa de Al_2O_3 gerada na redução do Nb_2O_5 (kg)
mAlum2	massa de Al_2O_3 gerada na redução do Ta_2O_5 (kg)
mAlum3	massa de Al_2O_3 gerada na reação do NaClO_3 com o alumínio (kg)
mNaCl	massa de NaCl gerada na reação do alumínio com o NaClO_3 (kg)
mNaClO_3	massa de NaClO_3 adicionada (kg)
mNb_2O_5	massa de Nb_2O_5 necessária (kg)
mNb1iga	massa de nióbio na liga (kg)
mreag1	massa de reagentes sem adição de NaClO_3 e Al em excesso (kg)
mreag2	massa de reagentes com adição de NaClO_3 e Al em excesso (kg)
mTa_2O_5	massa de Ta_2O_5 necessária (kg)

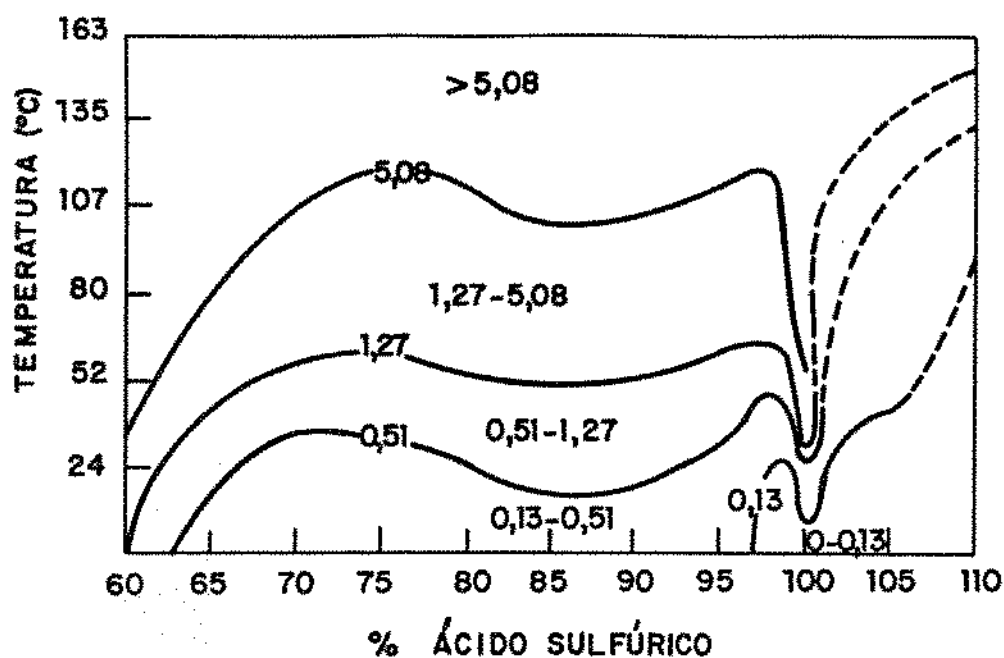
mTaliga	massa de tântalo na liga (kg)
mtliga	massa de liga (g)
MNaCl	peso molecular do cloreto de sódio
MNaClO ₃	peso molecular do clorato de sódio
MAI	peso atômico do alumínio
MAI ₂ O ₃	peso molecular do óxido de alumínio
MNb	peso atômico do nióbio
MTa	peso atômico do tântalo
MNb ₂ O ₅	peso molecular do óxido de nióbio
MTa ₂ O ₅	peso molecular do óxido de tântalo
nAlex	número de moles de alumínio em excesso
nAlum1	número de moles de alumina gerado na redução do Nb ₂ O ₅ e Ta ₂ O ₅
nAlum2	número de moles de alumina gerado na redução do Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ e na reação do Al com o NaClO ₃
nNaCl	número de moles de NaCl gerado na reação do alumínio com o NaClO ₃
nNaClO ₃	número de moles de NaClO ₃
nNb	número de moles de nióbio na liga Nb20%pesoTa
nTa	número de moles de tântalo na liga Nb20%pesoTa
Qp1	calor total liberado nas reações de redução do Nb ₂ O ₅ e Ta ₂ O ₅ sem adição de clorato de sódio (kcal)
Qp1	calor total liberado nas reações de redução do Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ e na reação do NaClO ₃ com o alumínio (kcal)
SNaClO ₃	saldo de energia por mol de NaClO ₃ adicionado (kcal/mol)
v	volume do cadinho (cm ³)
ΔH1	calor liberado por mol de Nb produzido na redução aluminotérmica do Nb ₂ O ₅ (kcal/mol)
ΔH2	calor liberado por mol de Ta produzido na redução aluminotérmica do Ta ₂ O ₅ (kcal/mol)
ΔH3	calor liberado por mol de NaClO ₃ adicionado na reação do NaClO ₃ com alumínio (kcal/mol)
ΔHAlex	calor para aquecer um mol de alumínio em excesso de 298K, 1 atm até 2803 K, 1 atm (kcal/mol)
ΔHAI ₂ O ₃	calor para aquecer um mol de Al ₂ O ₃ de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm (kcal/mol)

ΔH_{NaCl}	calor latente de ebulição do NaCl (cal/mol)
ΔH_{FAI}	calor latente de fusão do Al (cal/mol)
$\Delta H_{\text{FAI}_2\text{O}_3}$	calor latente de fusão do Al_2O_3 (cal/mol)
ΔH_{FNaCl}	calor latente de fusão do NaCl (cal/mol)
ΔH_{NaCl}	calor para aquecer um mol de NaCl de 298 K, 1 atm até seu ponto ebulição sob pressão normal (kcal/mol)
ΔH_{FNb}	calor latente de fusão do nióbio (cal/mol)
ΔH_{Nb}	calor para aquecer um mol de nióbio de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm (kcal/mol)
ΔH_{S1}	variação de entalpia do sistema entre 298 K, 1atm e 2803 K, 1 atm sem adição de NaClO_3 e alumínio em excesso (kcal)
ΔH_{S2}	variação de entalpia do sistema entre 298 K, 1atm e 2803 K, 1 atm com adição de NaClO_3 e alumínio em excesso (kcal)
ΔH_{Ta}	calor para aquecer um mol de tântalo de 298 K, 1 atm até 2803 K, 1 atm (kcal/mol)
%atNb	porcentagem atômica de nióbio na liga Nb20%pesoTa
%atTa	porcentagem atômica de tântalo na liga Nb20%pesoTa
%pNb	porcentagem em peso de nióbio pretendido na liga
%pTa	porcentagem em peso de tântalo pretendido na liga

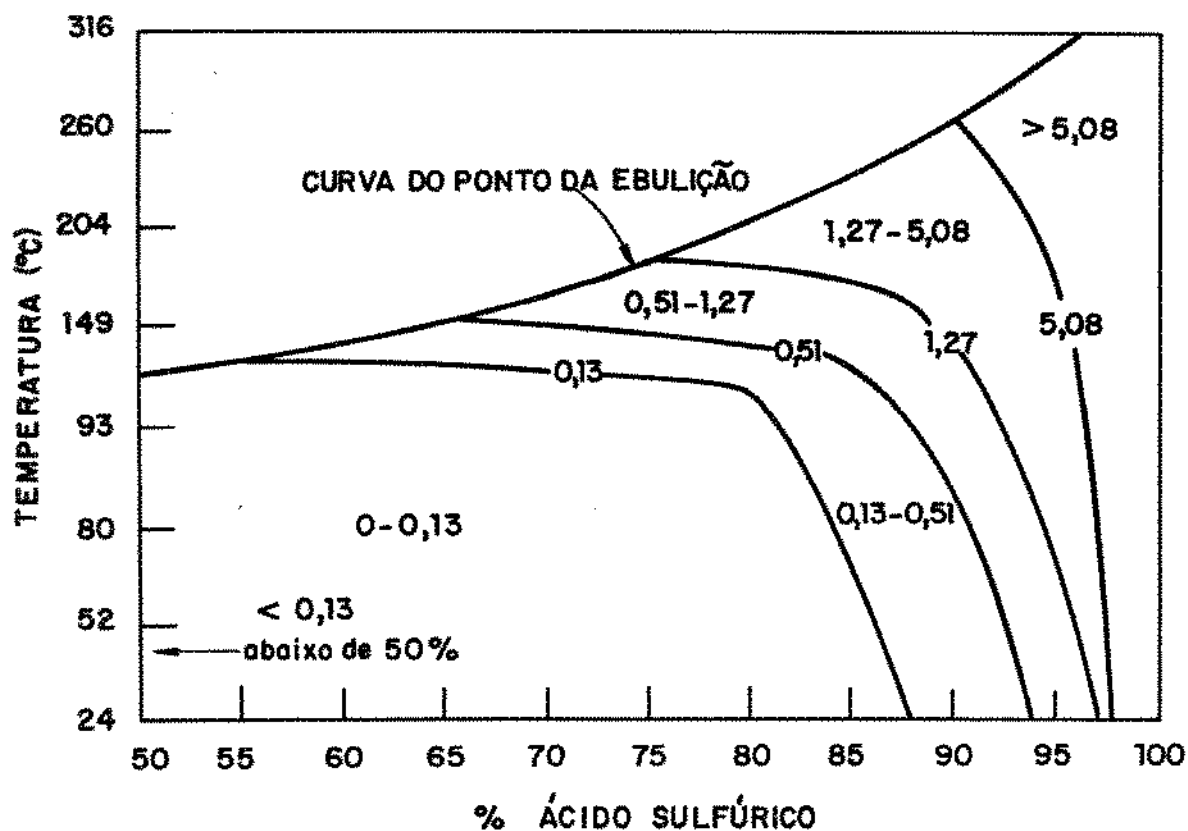
Apêndice B

Curvas de iso-corrosão de metais e ligas
convencionais no ácido sulfúrico

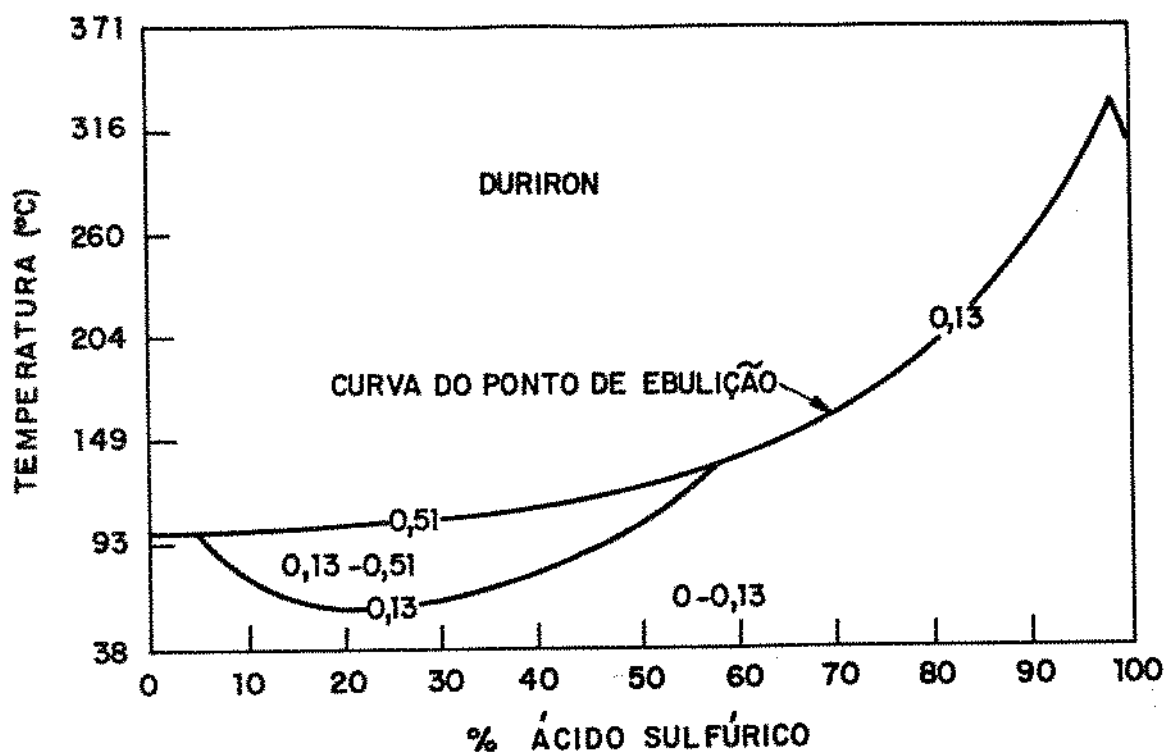
Taxas de corrosão dos metais refratários
por ácido sulfúrico em ebulição



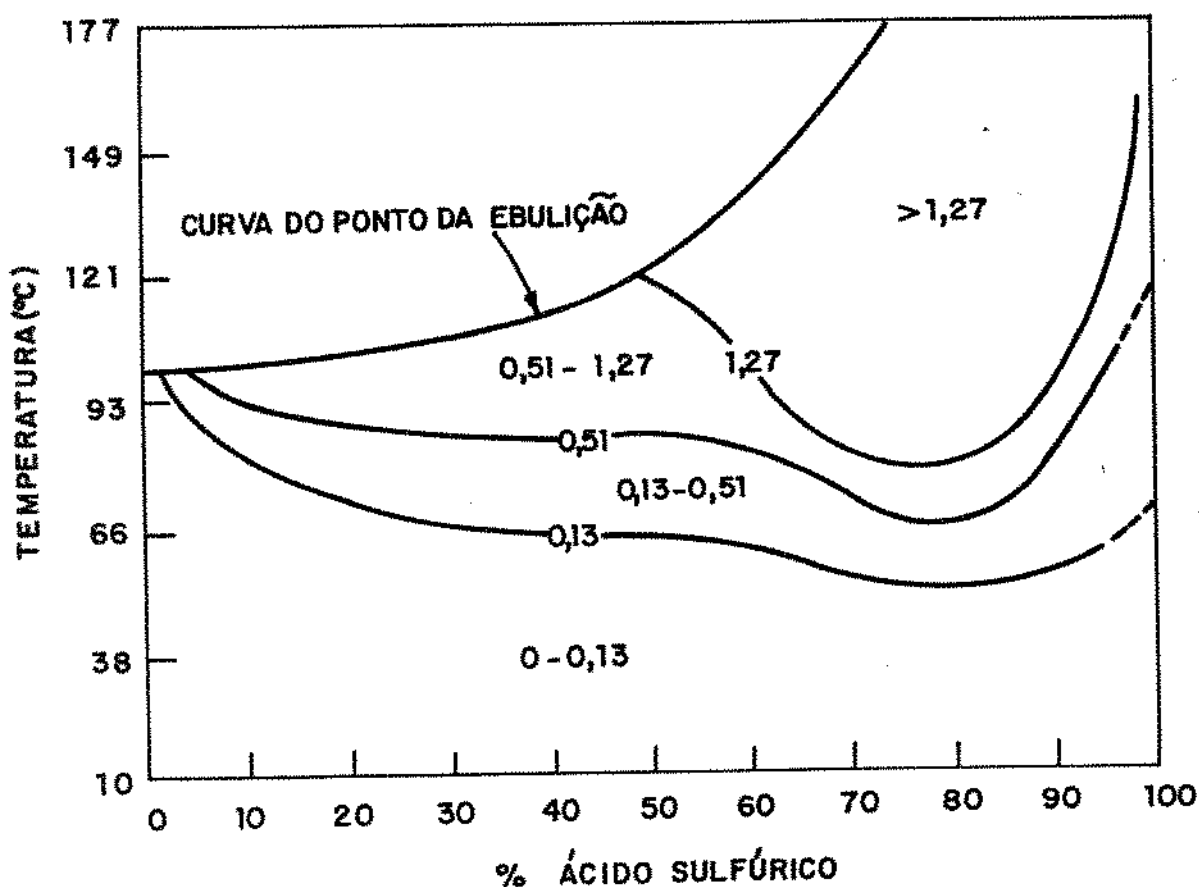
FIGURAB1 - CORROSÃO DE AÇO POR ÁCIDO SULFÚRICO COMO FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA (mm/ano)



FIGURAB2 - CORROSÃO DE CHUMBO POR ÁCIDO SULFÚRICO COMO FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA (mm/ano)



FIGURAB3- CORROSÃO DO DURIRON POR ÁCIDO SULFÚRICO COMO FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA (mm/ano)



FIGURAB4- CORROSÃO DO DURIMET 20 POR ÁCIDO SULFÚRICO COMO FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA (mm/ano)

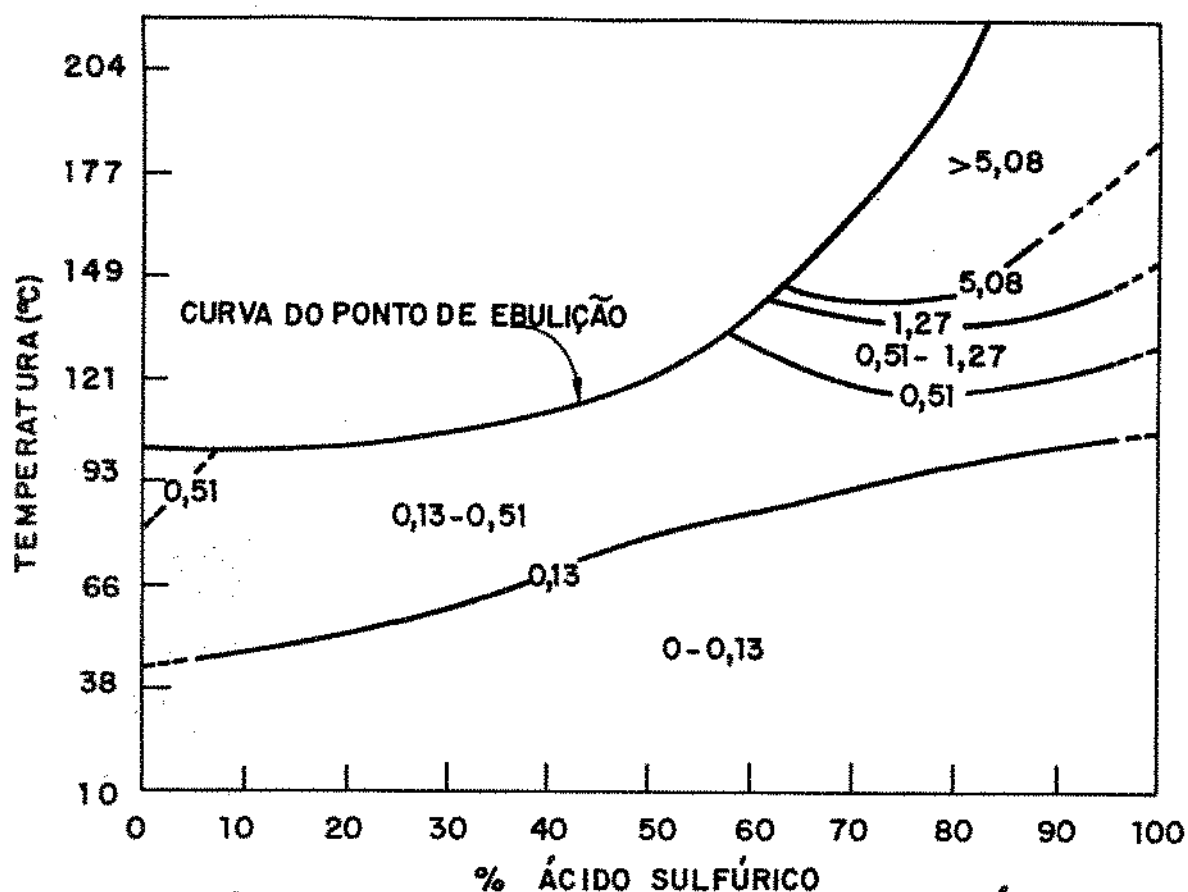


FIGURA B 5 - CORROSÃO DO CHLORIMET 2 E HASTELLOY B POR ÁCIDO SULFÚRICO COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA (mm/ano)

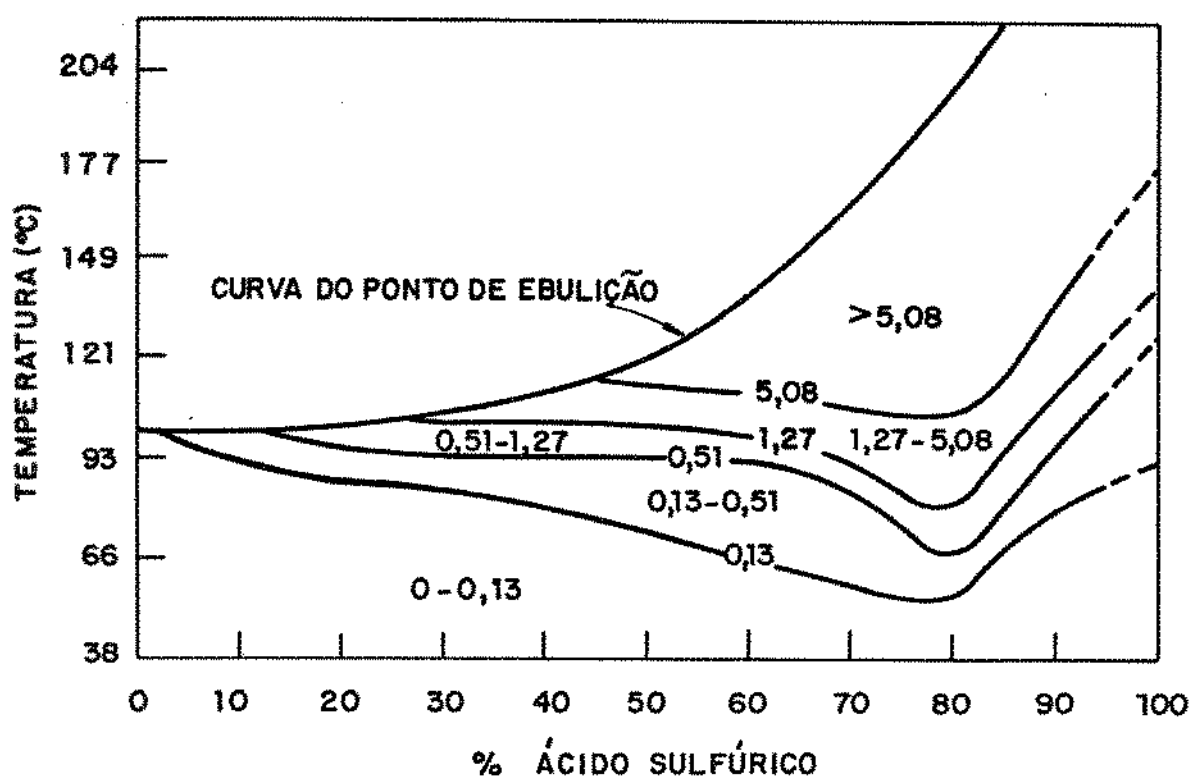
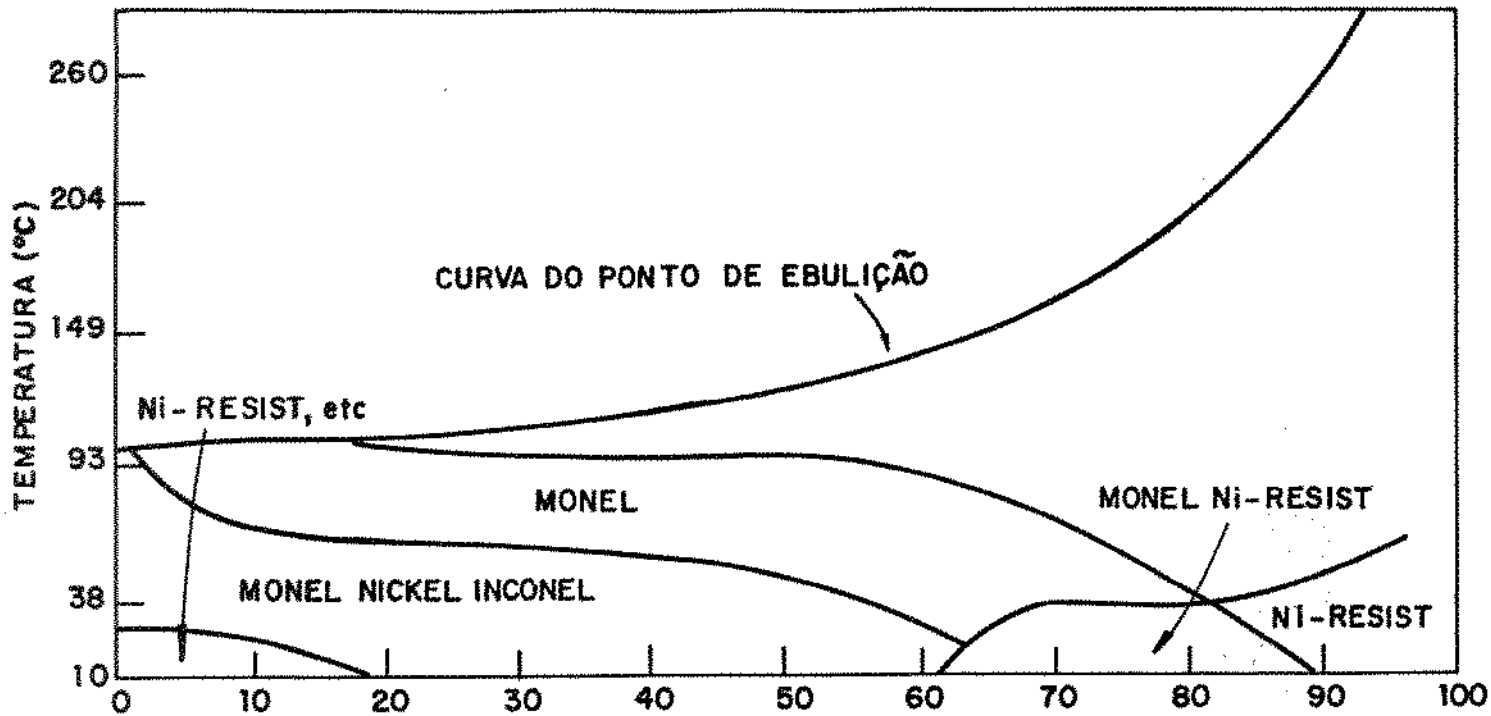
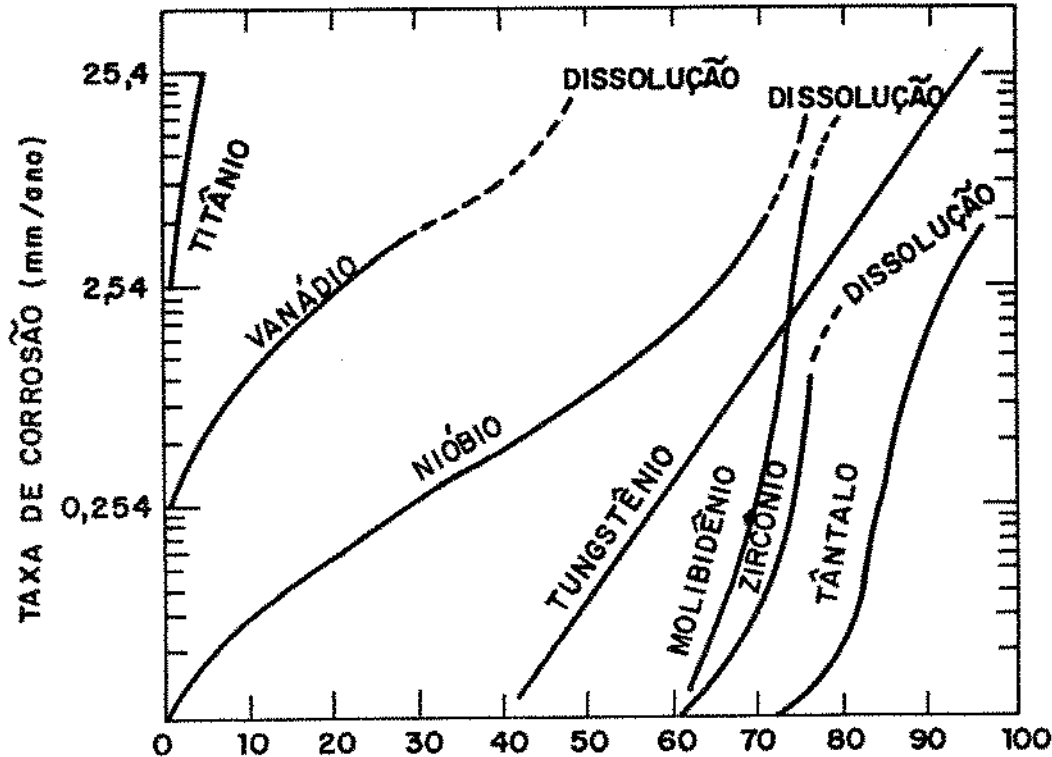


FIGURA B 6 - CORROSÃO DO CHLORIMET 3 POR ÁCIDO SULFÚRICO COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA (mm/ano)



FIGURAB7 - CURVAS DE ISOCORROSÃO(0,5 mm/ano) DE VÁRIAS LIGAS DE NIQUEL POR ÁCIDO SULFÚRICO COMO FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA.



FIGURAB8-CORROSÃO DOS METAIS REFRAATÁRIOS POR ÁCIDO SULFÚRICO EM EBULIÇÃO

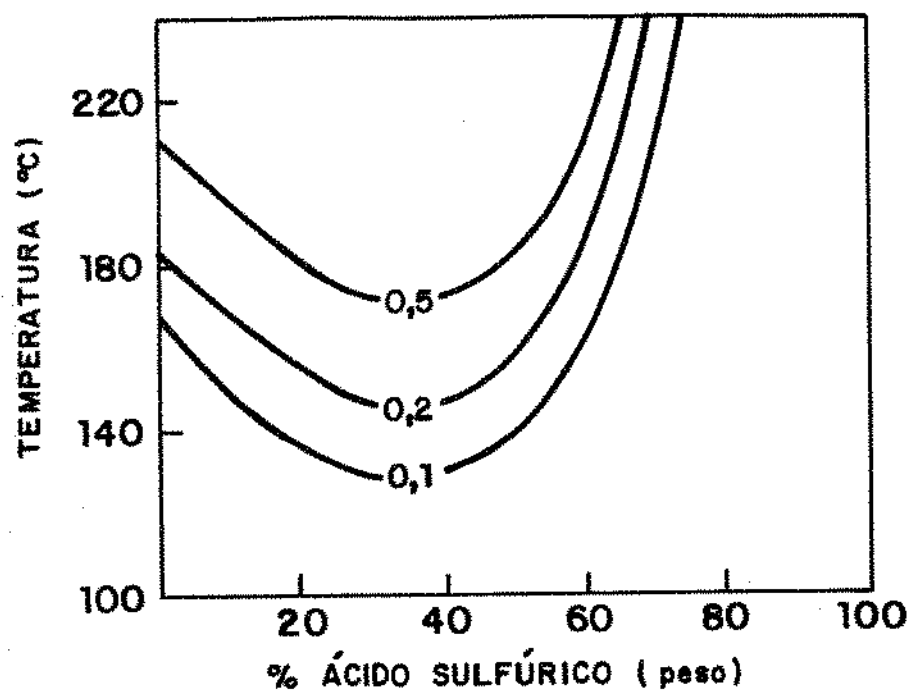


FIGURA B9 - CORROSÃO DO VIDRO POR ÁCIDO SULFÚRICO
COMO FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E TEMPE-
RATURA (mm/ano).

APÊNDICE C

Sugestões para trabalhos futuros

- 1) Determinar qual a liga mais rica em Ta do sistema Nb-Ta que pode ser obtida com recuperação metálica razoável pela rota proposta neste trabalho;
- 2) Estudo do efeito das variáveis : alumínio em excesso e adição de CaO nos valores de recuperação metálica global (aluminotermia e refino);
- 3) Estudo do efeito da velocidade de fusão na recuperação metálica e na evolução dos teores de impurezas;
- 4) Determinação das contribuições dos vários sub-óxidos no processo de desoxidação, principalmente durante a 1ª fusão;
- 5) Determinação dos valores de equilíbrio e estados estacionários para os sistemas Nb-Ta-N e Nb-Ta-N, respectivamente, no estado líquido e baixas pressões;
- 6) Estudar a possibilidade de aumentar a recuperação durante a 1ª fusão diminuindo-se o espiramento de material;
- 7) Avaliar a homogeneidade dos lingotes finais ao longo de toda a seção transversal;
- 8) Caracterizar mecanicamente os lingotes produzidos;
- 9) Estudar o processamento termo-mecânico das ligas visando a utilização de chapas e fio;
- 10) Estudar as condições de soldagem das ligas pelo processo TIG;
- 11) Estudar a fragilização da liga por hidrogênio em meios ácidos.